

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Anamarija Sambolek**

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Student:

Anamarija Sambolek

Zagreb, 2017.

*Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.*

*Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković i izv. prof. dr. sc. Davoru Ljubasu na odabranoj temi, ukazanom povjerenju, strpljenju i razumijevanju te velikoj pomoći oko izrade ovog rada.*

*Zahvaljujem se tehničkom suradniku Marku Skozritu i stručnom suradniku Goranu Smoljaniću, mag. ing., na iskazanoj pomoći pri eksperimentalnom dijelu rada.*

*Dr. sc. Marijana Majić Renjo, od srca Vam hvala na velikoj pomoći tijekom izrade ovog rada, na vječitoj spremnosti na razgovor, savjetima i osmijehu kada mi je to najviše trebalo.*

*Domagoj, hvala Ti što si mi bio izvor ohrabrenja, trpio me, slušao me, pomagao mi, i što je najvažnije, za mene bio najbolji učitelj na svijetu, kada nisam znala kako da izvučem najbitnije kada je sve bilo nebitno.*

*Mateja, hvala Ti što si me naučila da je neuspjeh u rješenju bilo kojeg zadatka samo rezultat nedovoljnog broja pokušaja te da su hrabrost, odvažnost i odlučnost utemeljitelji onog najvažnijeg na svijetu – napretka. Imati prijateljicu poput tebe za mene je tajna preživljavanja. Hvala Ti što si vjerovala u mene i bolje od mene znala koliko vrijedim kada sama to nisam mogla.*

*I na kraju, najveću zahvalnost za ono što sam postigla dugujem onima koji su uvijek bili TU za mene i pružali mi neizmjernu podršku, strpljenje i razumijevanje tijekom svih ovih godina, svojim roditeljima Ankici i Marijanu. Bez Vas, sve ovo što sam do sada postigla, ne bi bilo moguće.*

*„Sve u svemu, imam. Dovoljno svega. Taman za sreću.“ (I.D.)*

*Anamarija Sambolek*

Ovaj rad izrađen je u *Laboratoriju za analizu metala Zavoda za materijale* te *Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo, Katedre za inženjerstvo vode i okoliša* Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu uz financijsku potporu Hrvatske zaklade za znanost projektom IP-2014-09-2353 „Sudbina farmaceutika u okolišu i tijekom naprednih postupaka obrade vode“.





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur. broj:	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Anamarija Sambolek**

Mat. br.: 0035189049

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Sinteza i karakterizacija nanostrukturiranog TiO<sub>2</sub> dopiranog sa srebrom**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Synthesis and Characterization of Nanostructured Silver Doped TiO<sub>2</sub>**

Opis zadatka:

Posljednjih desetljeća istraživanja metoda sinteze, analize karakterističnih svojstava i primjene nanostrukturiranih čestica titanijevog dioksida (TiO<sub>2</sub>) sve više rastu. Najčešće korištene metode za sintezu TiO<sub>2</sub> su: sol-gel, sonokemijska, hidrotermalna, solvotermalna i mehanokemijska sinteza, kemijsko taloženje i dr.

Za pripravu koloidne otopine (sola) koristiti: titanov izopropoksid kao prekursor, 2-propanol kao otapalo, octenu kiselinu kao katalizator, acetalacetone kao sredstvo za kompleksiranje, natrijev bor hidrid kao redukcijski reagens te srebrov nitrat za dopiranje TiO<sub>2</sub> sa srebrom.

Sintetiziranom i toplinski obrađenom nanostrukturiranom TiO<sub>2</sub> potrebno je:

- analizirati morfologiju čestica pretražnim elektronskim mikroskopom s emisijom polja (FESEM)
- fazni sastav i veličinu kristalita čestica TiO<sub>2</sub> odrediti rendgenskom difrakcijskom analizom
- primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) i Ramanovom spektroskopijom analizirati strukturu TiO<sub>2</sub>
- ispitati mogućnost primjene sintetiziranog TiO<sub>2</sub> u naprednim oksidacijskim procesima kao fotokatalizatora za razgradnju farmaceutika u vodama primjenom zračenja sličnog sunčevom zračenju.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

11. svibnja 2017.

Rok predaje rada:


13. srpnja 2017.

Predviđeni datum obrane:

19., 20. i 21. srpnja 2017.

Zadatak zadao:

Predsjednica Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Lidija Čurković

  
Prof. dr. sc. Biserka Runje

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS KRATICA .....	VII
POPIS OZNAKA .....	VIII
SAŽETAK.....	IX
SUMMARY .....	X
1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Fotokemijski procesi .....	2
2.2. Osnovne karakteristike titanijevog dioksida, $\text{TiO}_2$ .....	3
2.3. Upotreba titanijevog dioksida kao fotokatalizatora .....	4
2.4. Postupci dobivanja nanokristalnog titanijevog dioksida, $\text{TiO}_2$ .....	6
2.4.1. Sol-gel metoda .....	9
2.4.2. Hidrotermalna sinteza .....	10
2.4.3. Modifikacije fotokatalizatora na bazi $\text{TiO}_2$ .....	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	14
3.1. Opis eksperimentalnog rada.....	14
3.2. Popis korištene opreme .....	15
3.3. Sintaza nanokristaliničnih prahova $\text{TiO}_2$ dopiranih srebrom .....	16
3.3.1. Priprava koloidne otopine (sola).....	16
3.3.2. Hidrotermalna sinteza nanokristaliničnih prahova $\text{TiO}_2$ dopiranih srebrom .....	16
3.3.3. Nitrofurantoin .....	17
3.4. Karakterizacija nanokristaliničnih prahova $\text{TiO}_2$ dopiranih srebrom .....	19
3.4.1. Određivanje faznog sastava i veličine kristalita $\text{TiO}_2$ .....	19
3.4.1.1. Rendgenska difrakcijska analiza prahova.....	19
3.4.2. Analize strukture $\text{TiO}_2$ .....	20
3.4.2.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	20

3.4.2.2. Ramanova spektroskopija .....	21
3.5. Određivanje fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina .....	22
3.5.1. Parametri praćeni tijekom eksperimenta .....	23
3.5.2. Adsorpcija nitrofurantoina na uzorcima $\text{TiO}_2$ .....	24
3.5.3. Priprema reaktora za fotokatalitičku oksidaciju nitrofurantoina osvijetljenog SOLAR svjetiljkom .....	25
3.5.4. Priprema reaktora za fotokatalitičku oksidaciju nitrofurantoina osvijetljenog VIS svjetiljkom .....	27
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	30
4.1. Rezultati karakterizacije sintetiziranih nanokristaličnih praškastih uzoraka $\text{TiO}_2$ dopiranih srebrom .....	30
4.1.1. Fazni sastav i veličina kristalita $\text{TiO}_2$ .....	30
4.2. Rezultati analize infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) i Ramanovom spektroskopijom .....	31
4.3. Adsorpcija nitrofurantoina na uzorcima titanijevog dioksida .....	33
4.4. Fotolitička razgradnja nitrofurantoina primjenom SOLAR zračenja .....	37
4.5. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina na uzorcima titanijevog dioksida uz primjenu SOLAR zračenja .....	38
4.6. Fotolitička razgradnja nitrofurantoina primjenom VIS zračenja .....	42
4.7. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina na uzorcima titanijevog dioksida uz primjenu VIS zračenja .....	44
5. ZAKLJUČAK .....	50
LITERATURA .....	51

## POPIS SLIKA

Slika 2.1.	Kristalni oblici $\text{TiO}_2$ – rutil i anatas [3].....	3
Slika 2.2.	Glavna područja primjene titanijevog dioksida kao fotokatalizatora [2] .....	4
Slika 2.3.	Refleksijske krivulje za različite kristalne forme $\text{TiO}_2$ [3].....	5
Slika 2.4.	Događanja na čestici $\text{TiO}_2$ u vodenoj suspenziji pri ozračivanju UV zrakama [3].	6
Slika 2.5.	Prikaz dva glavna pristupa za dobivanje nanomaterijala: odozgo prema dolje (engl. <i>top down</i> ) i odozdo prema gore (engl. <i>bottom up</i> ) [18] .....	9
Slika 2.6.	Postupak pripreme keramike sol-gel postupkom bez visokotemperaturnog taljenja te dobivanje različitih proizvoda uz isti prekursor [2] .....	10
Slika 2.7.	Reaktor za provođenje hidrotermalne sinteze (autoklav) [20] .....	11
Slika 3.1.	Priprava sola miješanjem reagensa magnetnim mješačem na magnetnoj miješalici .....	16
Slika 3.2.	Sintetizirani i toplinski obrađeni nanostrukturirani $\text{TiO}_2$ uzorci .....	17
Slika 3.3.	Otopina nitrofurantoina u vodi .....	18
Slika 3.4.	Vaganje praškastih uzoraka $\text{TiO}_2$ ; a) uzorak 1, b) uzorak 2, c) uzorak 3, d) uzorak P25.....	23
Slika 3.5.	Prikaz reaktora za ispitivanje adsorpcije (u mraku) nitrofurantoina na uzorcima $\text{TiO}_2$ .....	24
Slika 3.6.	Ispitna jedinica sa SOLAR svjetiljkom .....	25
Slika 3.7.	Mobilni mjerač UV zračenja (radiometar) i sonda za mjerenje UV-A zračenja...	26
Slika 3.8.	Shematski prikaz eksperimentalnog sustava .....	27
Slika 3.9.	Ispitna jedinica s VIS svjetiljkom .....	28
Slika 4.1.	Difraktogram sintetiziranih uzoraka titanijevog dioksida (uzorak 1 – AMS1, uzorak 2 – AMS2, uzorak 3 – AMS3).....	30
Slika 4.2.	FTIR spektri: uzorak 1 (crno), uzorak 2 (plavo), uzorak 3 (crveno).....	31
Slika 4.3.	Ramanovi spektri uzorka 1 (crno), uzorka 2 (plavo), uzorka 3 (crveno), s naznačenim vibracijskim modovima titanijevog dioksida u kristalnoj formi anatasa .....	32
Slika 4.4.	Adsorpcija nitrofurantoina na uzorku 1 u mraku praćena mjerenjem apsorbancije na 266 nm i 366 nm.....	33



Slika 4.5. Adsorpcija nitrofurantoina na uzorku 2 u mraku praćena mjerenjem apsorbancije na 266 nm i 366 nm.....	34
Slika 4.6. Adsorpcija nitrofurantoina na uzorku 3 u mraku praćena mjerenjem apsorbancije na 266 nm i 366 nm.....	35
Slika 4.7. Adsorpcija nitrofurantoina na uzorku P25 u mraku praćena mjerenjem apsorbancije na 266 nm i 366 nm.....	36
Slika 4.8. Fotolitička razgradnja vodene otopine nitrofurantoina uz primjenu SOLAR zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm .....	37
Slika 4.9. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka 1 i SOLAR zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm .....	38
Slika 4.10. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka 2 i SOLAR zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm .....	39
Slika 4.11. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka 3 i SOLAR zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm .....	40
Slika 4.12. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka P25 i SOLAR zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm .....	41
Slika 4.13. Fotolitička razgradnja otopine nitrofurantoina osvijetljene VIS svjetiljkom, praćena pomoću mjerenja apsorbancije na 266 nm i 366 nm .....	42
Slika 4.14. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka 1 i VIS zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm .....	44
Slika 4.15. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka 2 i VIS zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm .....	45
Slika 4.16. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka 3 i VIS zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm .....	46
Slika 4.17. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka P25 i VIS zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm .....	47
Slika 4.18. Snimljeni spektri pri adsorpciji nitrofurantoina na uzorku 1 u mraku u vremenskom periodu od 0, 5, 10, 15, 30 i 60 minuta .....	48
Slika 4.19. VIS spektri pri fotokatalitičkoj razgradnji nitrofurantoina u vremenskom periodu od 0, 5, 10, 15, 30 i 60 minuta uz primjenu uzorka 1 i VIS zračenja.....	49

**POPIS TABLICA**

Tablica 3.1.	Fizikalno-kemijska svojstva nitrofurantoina [1,24].....	18
Tablica 3.2.	Sastav pripremljenih koncentracija fotokatalizatora.....	22
Tablica 4.1.	Izmjerene vrijednosti apsorpcije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom adsorpcije nitrofurantoina na uzorku 1 .....	33
Tablica 4.2.	Izmjerene vrijednosti apsorpcije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom adsorpcije nitrofurantoina na uzorku 2 .....	34
Tablica 4.3.	Izmjerene vrijednosti apsorpcije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom adsorpcije nitrofurantoina na uzorku 3 .....	35
Tablica 4.4.	Izmjerene vrijednosti apsorpcije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom adsorpcije nitrofurantoina na uzorku P25 .....	36
Tablica 4.5.	Izmjerene vrijednosti apsorpcije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotolitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom SOLAR zračenja .....	37
Tablica 4.6.	Izmjerene vrijednosti apsorpcije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorak 1 i SOLAR zračenja.....	38
Tablica 4.7.	Izmjerene vrijednosti apsorpcije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorka 2 i SOLAR zračenja.....	39
Tablica 4.8.	Izmjerene vrijednosti apsorpcije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorka 3 i SOLAR zračenja.....	40
Tablica 4.9.	Izmjerene vrijednosti apsorpcije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorka P25 i SOLAR zračenja.....	41
Tablica 4.10.	Izmjerene vrijednosti apsorpcije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotolitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom VIS zračenja .....	43
Tablica 4.11.	Izmjerene vrijednosti apsorpcije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorka 1 i VIS zračenja.....	44

---

Tablica 4.12.	Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorka 2 i VIS zračenja.....	45
Tablica 4.13.	Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorka 3 i VIS zračenja.....	46
Tablica 4.14.	Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorka P25 i VIS zračenja.....	47

**POPIS KRATICA**

KP	vodljivo područje elektrona nekog atoma, engl. <i>valence band</i>
NOP	napredni oksidacijski postupci
OH <sup>-</sup>	hidroksilni radikal
P25	oznaka posebne serije titanijevog dioksida, proizvođača Degussa, s oko 25 % rutila i oko 75 % anatasa
PXRD	rendgenska difrakcijska analiza prašaka, engl. <i>powder X-ray diffraction</i>
TiO <sub>2</sub>	titanijev dioksid
UV	ultraljubičasto zračenje
UV-A; UV-B; UV-C	ultraljubičasto zračenje u području A (315-400 nm); B (280-315 nm); C (200-280 nm)
VIS	vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja, engl. <i>visible spectral region</i>
VP	valentno područje elektrona nekog atoma, engl. <i>conductive band</i>
XRD	rendgenska difrakcija, engl. <i>X-ray diffraction</i>

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$c$	$\text{mmol l}^{-1}$	molarna koncentracija neke tvari u otopini
$t$	min	vrijeme
$A/A_0$	-	relativna vrijednost apsorbancije
$E$	eV	energija zračenja
$E_g$	eV	energija energetskog procijepa
pH	-	pH-vrijednost
$\nu$	$\text{s}^{-1}$	frekvencija zračenja
$\lambda$	m	valna duljina zračenja

## SAŽETAK

U ovom su radu hidrotermalnom sintezom nanokristaliničnih prahova titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) dopiranih srebrom pripravljena tri uzorka (uzorak 1, uzorak 2 i uzorak 3). Za pripravu koloidne otopine (sola) upotrijebljeni su: titanijev izopropoksid (prekursor), 2-propanol (otapalo), octena kiselina (katalizator), acetilaceton (sredstvo za kompleksiranje), natrijev bor hidrid (redukcijski reagens) te srebrov nitrat (izvor srebra).

Za karakterizaciju pripremljenih nanokristaliničnih  $\text{TiO}_2$  prahova dopiranih srebrom korištena je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) i Ramanova spektroskopija. Rendgenskom difrakcijskom analizom prašaka (PXRD) određen je fazni sastav i veličina kristalita.

Cilj je bio ispitati mogućnost primjene sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  kao fotokatalizatora u naprednim oksidacijskim procesima za razgradnju farmaceutika u vodama primjenom zračenja sličnog Sunčevom. Ispitana je hidrolitička razgradnja nitrofurantoina, antibiotika namijenjenog liječenju urinarnih infekcija, heterogenom fotokatalizom s tri različita nanokristalinična praha  $\text{TiO}_2$  dopirana srebrom te jednim komercijalnim  $\text{TiO}_2$  prahom (P25) koji je korišten za usporedbu fotokatalitičkih svojstava sintetiziranih prahova.

Rezultati ispitivanja pokazali su da je hidrolitička razgradnja nitrofurantoina moguća primjenom svih uzoraka  $\text{TiO}_2$  uz zračenje slično Sunčevom zračenju (sadrži vidljivu i UV komponentu). Najbolju fotokatalitičku aktivnost u razgradnji nitrofurantoina primjenom VIS zračenja (vidljivo zračenje, bez UV komponente) postignuta je primjenom uzorka 1. Slaba fotokatalitička aktivnost postignuta je komercijalnim uzorkom  $\text{TiO}_2$ , dok uzorci 2 i 3 nisu fotokatalitički aktivni primjenom VIS zračenja.

Ključne riječi:  $\text{TiO}_2$ , hidrotermalna sinteza, dopiranje srebrom, fotokataliza, nitrofurantoin, Sunčevo zračenje, vidljivo zračenje

## SUMMARY

In this investigation, three samples (Sample 1, Sample 2, Sample 3) of silver-doped titania ( $\text{TiO}_2$ ) were prepared by hydrothermal synthesis. Chemicals used for the preparation of this colloidal suspension (sol) were: titanium isopropoxide (precursor), 2-propanol (solvent), acetic acid (catalyst), acetylacetone (complexing agent), sodium borohydride (reduction agent), as well as silver nitrate (source of silver).

Prepared nanocrystallized silver-doped titania powders were characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. Powder X-ray diffraction (PXRD) was used to determine the phase composition and the size of the crystallites.

The main goal was to examine the possible application of the synthesized  $\text{TiO}_2$  as a catalyst for the pharmaceuticals degradation in the advanced oxidation processes in water, under the solar-like radiation. Hydrolytic degradation of nitrofurantoin, an antibiotic used to treat urinary tract infections, by means of heterogeneous photocatalyst with three different nanocrystalline silver-doped  $\text{TiO}_2$  powders and one commercial  $\text{TiO}_2$  powder (P25), used for the comparison of the synthesized powders' photocatalytic properties.

Obtained results showed that the hydrolytic degradation of the nitrofurantoin with the solar-like radiation (consists of visible light and UV component) was possible for all three titania samples. The best photocatalytic activity in the nitrofurantoin degradation under the VIS radiation (visible light, without the UV component) was achieved with the Sample 1. Low photocatalytic activity was achieved with the commercial titania sample, while Samples 2 and 3 showed no photocatalytic activity under the VIS radiation.

Key words:  $\text{TiO}_2$ , hydrothermal synthesis, silver-doping, photocatalysis, nitrofurantoin, solar radiation, visible radiation

## 1. UVOD

Posljednjih godina znanstvena istraživanja usmjerena su na *nova zagađivala* za koje ne postoji zakonska regulativa o njihovom ispuštanju u okoliš. Pod pojmom *nova zagađivala* podrazumijevaju se sredstva za kućanstvo i osobnu higijenu, te farmaceutici [1].

Farmaceutici su kompleksne molekule različitih fizikalno-kemijskih i bioloških svojstava koji se koriste u dijagnozi, liječenju i prevenciji bolesti kako kod ljudi tako i kod životinja. Većina ih se koristi za kontrolu simptoma bolesti, dok manji broj za uklanjanje uzročnika bolesti, poput antibiotika. Zbog sve veće primjene u svakodnevnom životu farmaceutici se kontinuirano unose u okoliš pa tako predstavljaju sve veću opasnost za prirodu i žive organizme u njoj [1].

Razvojem novih tehnologija u obradi onečišćenih voda moguće je postići potpunu razgradnju organskih zagađivala. U posljednje vrijeme, napredne oksidacijske tehnologije (NOP) se predlažu kao alternativne metode za pročišćavanje voda. Ovi procesi su bazirani na proizvodnji hidroksilnih ( $\text{OH}^\cdot$ ) radikala kao jakog oksidansa za razgradnju organskih zagađivača i pretvaranje u manje štetne supstance. Heterogena fotokatalitička oksidacija, kao jedna od naprednih oksidacijskih tehnologija, može se efikasno uporabiti u procesu oksidacije/degradacije farmaceutika [2].

Titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) upotrebljava se kao fotokatalizator za razgradnju organskih tvari u vodi i u zraku, zbog stabilnosti tijekom izlaganja UV svjetlu, visokoj kemijskoj postojanosti, netoksičnosti i niskoj cijeni, a najčešće se koristi u obliku nanopraha [2-10]. S obzirom na to da može biti pobuđen samo UV svjetlom valnih duljina nižih od 387 nm, što čini oko 3-4% solarne energije dolazimo do problema koji priječi upotrebu  $\text{TiO}_2$  u različitim i širokim primjenama [11,12]. Do sada postoji nekoliko strategija kako otkloniti taj problem, odnosno produljiti opseg apsorpcije svjetla  $\text{TiO}_2$  u vidljivo područje što predstavlja cilj ovoga rada, ispitati i ostvariti mogućnost primjene sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  dopiranog srebrom u naprednim oksidacijskim procesima kao fotokatalizatora za razgradnju farmaceutika u vodama primjenom zračenja sličnog Sunčevom zračenju.



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Fotokemijski procesi

Fotokemijski procesi počinju se odvijati u slučaju da kemijski spoj ili element apsorbira elektromagnetsko zračenje u području valnih duljina od 170 do 1000 nm. Pri tome se događa pobuda elektrona u valentnom području i kao konačna posljedica toga događanja nastaje kemijska reakcija. Jedna od mogućih podjela fotokemijskih procesa je i podjela na fotokatalitičke reakcije [3].

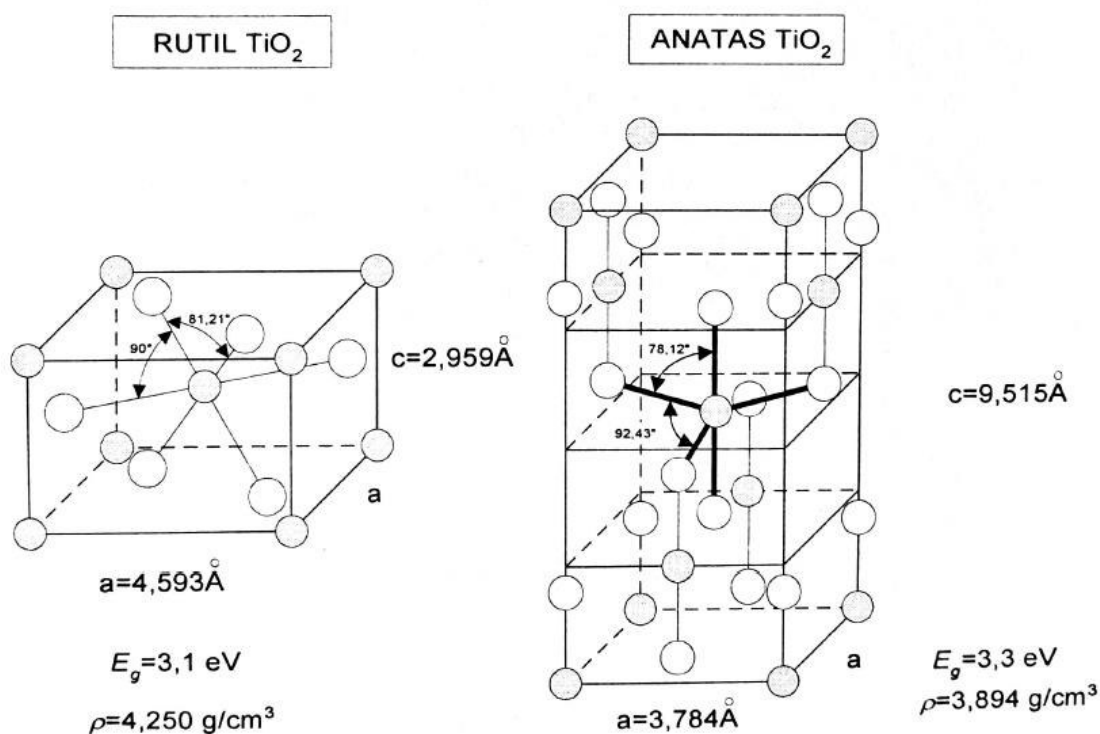
Fotokataliza se definira kao promjena brzine reakcije ili njene aktivacije uz prisutnost elektromagnetskog zračenja (svjetla) kao aktivatora kemijsko-fizikalnih procesa na površini katalizatora [4]. Katalizator je tvar koja utječe na brzinu i (ili) smjer kemijske reakcije, ali se ne troši u samom procesu, što znači da svojom prisutnošću može ubrati ili usporiti kemijsku reakciju [3]. Da bi se fotokatalitički proces pokrenuo, na površini katalizatora mora doći do apsorpcije svjetla (tj. fotona) dovoljne energije da pobudi prelazak elektrona iz valentnog područja (VP – engl. *valence band*) u vodljivo područje (KP – engl. *conduction band*) pri čemu se u valentnom području stvara oksidativna šupljina koja omogućuje da dođe do lančanih reakcija oksidacije i redukcije adsorbiranih tvari na površini fotokatalizatora [3,4]. Najbitniji parametri za odvijanje fotokemijskih reakcija su energije vodljivih (KP) i valentnih područja (VP), odnosno njihova razlika koja predstavlja energiju energetskog procjepa  $E_g$  (engl. *band gap*) fotokatalizatora te redoks potencijal adsorbirane molekule [3].

S obzirom na to da je svaki reakcijski sustav uz prisutnost krutog katalizatora heterogen [3], u fotokemijskim procesima unutar ovog diplomskog rada, radi se o fotokatalitičkim, točnije heterogenim fotokatalitičkim reakcijama.

U dosadašnjim istraživanjima na području degradacije organskih tvari iz vodenih otopina pomoću fotokatalizatora [2-10], kao tvar koja najbolje ispunjava uvjete i koja se najviše koristi u fotokatalitičkoj oksidaciji organskih tvari pokazao se titanijev dioksid,  $\text{TiO}_2$ . Titanijev dioksid upotrebljava se kao fotokatalizator za razgradnju organskih tvari u vodi i zraku zbog stabilnosti tijekom izlaganja UV svjetlu, visokoj aktivnosti i kemijskoj postojanosti, netoksičnosti i niskoj cijeni [4].

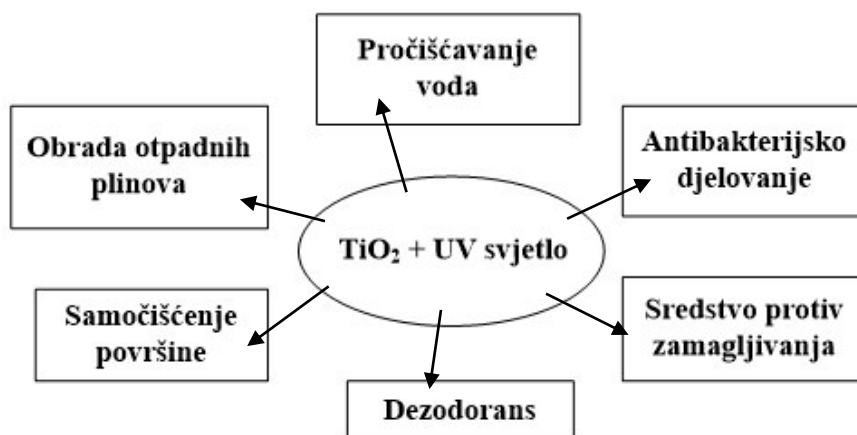
## 2.2. Osnovne karakteristike titanijevog dioksida, $\text{TiO}_2$

Titanijev dioksid se u prirodi pojavljuje u tri kristalna oblika – anatas (engl. *anatase*), rutil (engl. *rutile*) i brukit (engl. *brookite*), a u fotokatalitičkim reakcijama se uglavnom primjenjuju anatas i rutil (slika 2.1). Većina eksperimenata potvrđuje činjenicu da je kristalni oblik anatas učinkovitiji u razgradnji organskih tvari u vodi, no proces degradacije organskih tvari ovisi o puno parametara, tako da se ne može za konkretni uzorak, bez eksperimenta, apriorno tvrditi da će kristalni oblik rutil pokazati slabije rezultate. Korisno je stoga uočiti na slici 2.1 da rutil  $\text{TiO}_2$  ima niži energetske procijep ( $E_g = 3,1 \text{ eV}$ ) od anatas  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3,3 \text{ eV}$ ) i treba manju energiju za aktivaciju [2,3].



Slika 2.1. Kristalni oblici  $\text{TiO}_2$  – rutil i anatas [3]

Titanijev dioksid ima široku primjenu, a na slici 2.2 prikazana su glavna područja njegove primjene [2].



**Slika 2.2.** Glavna područja primjene titanijevog dioksida kao fotokatalizatora [2]

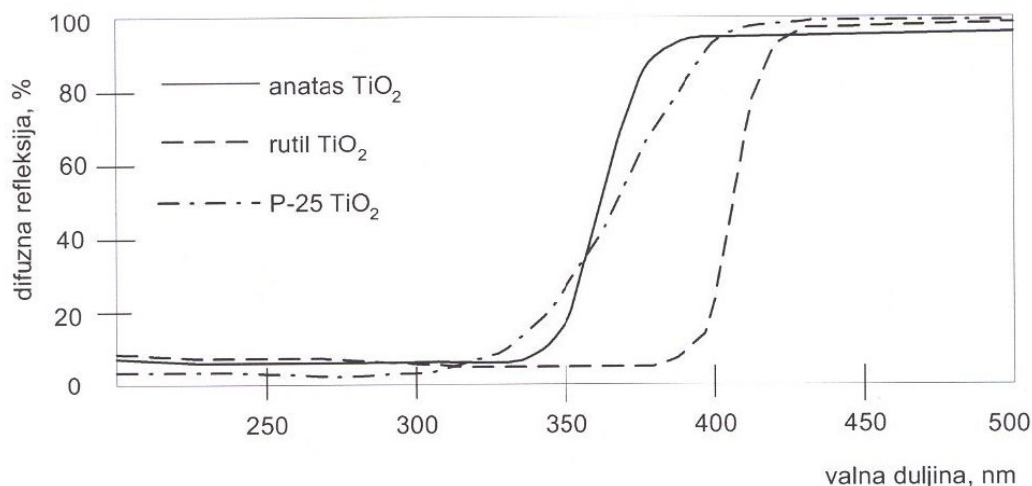
### 2.3. Upotreba titanijevog dioksida kao fotokatalizatora

Heterogena fotokataliza zanimljiva je znanstvenicima još od 1972. godine kada su Fujisima i Honda otkrili fotokemijsko razdvajanje vode na vodik i kisik pomoću UV zračenja i  $\text{TiO}_2$  kao katalizatora [2]. Fotokatalitička aktivnost  $\text{TiO}_2$  zasniva se na njegovim svojstvima poluvodiča pa se, između ostalog, koristi i za fotokatalitičku razgradnju farmaceutika u otpadnim vodama [1,2].

Spektralna apsorpcijska karakteristika  $\text{TiO}_2$ , odnosno difuzna refleksija (slika 2.3), pokazuje da je moguća njegova aktivacija u svim UV područjima, od A do C. Razlikujemo tri područja UV zračenja [9]:

- UV – A zračenje je u području 320 – 380 nm;
- UV – B zračenje je u području 280 – 320 nm;
- UV – C zračenje je u području 200 – 280 nm.

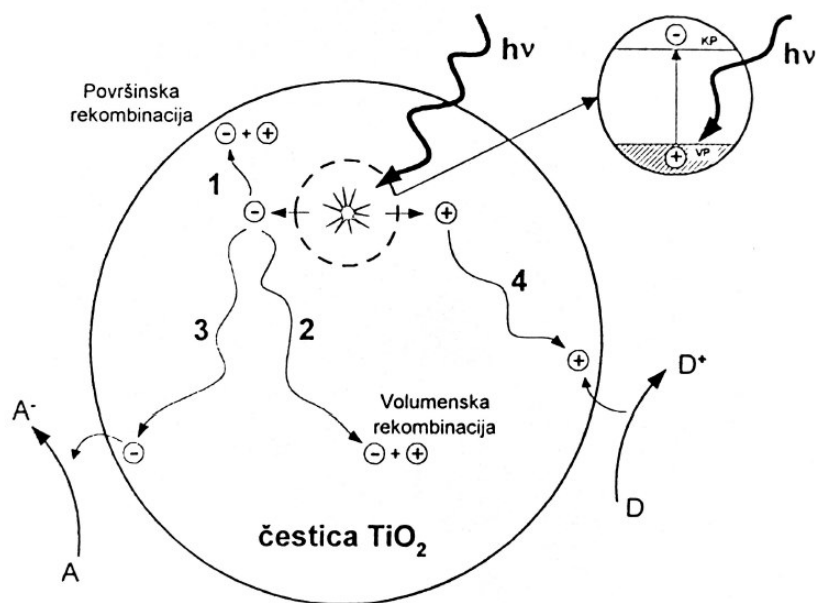
To znači da se za njegovo korištenje kao fotokatalizatora može primijeniti dijelom i Sunčevo zračenje, kao i umjetni UV izvori zračenja – UV svjetiljke. Također se proces može voditi kombinacijom oba izvora zračenja, pri čemu Sunčevo zračenje ne iziskuje materijalni trošak u procesu, nego utječe upravo na smanjenje eksploatacijskih troškova, jer je moguće pri povoljnim vremenskim uvjetima, 1/3 do 1/4 dana čak i u umjerenim klimatskim područjima koristiti samo Sunčevo zračenje za aktivaciju fotokatalizatora [3].



**Slika 2.3. Refleksijske krivulje za različite kristalne forme TiO<sub>2</sub> [3]**

Elektromagnetsko zračenje valnih duljina ispod 400 nm pri ozračivanju čestice TiO<sub>2</sub> pokreće prijelaz elektrona iz valentnog područja (VP) u vodljivo područje (KP). Slikovita predodžba o događanju na površini TiO<sub>2</sub> može se vidjeti na slici 2.4. U slučaju apsorpcije zračenja odgovarajuće valne duljine u vodenoj otopini, na površini fotokatalizatora dolazi do prelaska elektrona iz VP u KP, odnosno dolazi do pobude fotokatalizatora. Dalje se reakcije mogu odvijati u četiri različita smjera [3]:

1. Površinska rekombinacija naboja uz odavanje energije u obliku topline (nekorisno za proces razgradnje organskih tvari u vodi);
2. Volumenska rekombinacija naboja (također nekorisno za proces razgradnje organskih tvari u vodi);
3. Redukcija neke druge tvari u vodi (A – akceptor elektrona);
4. Oksidacija tvari D (donor elektrona) otopljene u vodi; D može biti čak i molekula vode ili OH<sup>-</sup> ion.



Slika 2.4. Događanja na čestici  $\text{TiO}_2$  u vodenj suspenziji pri ozračivanju UV zrakama [3]

S obzirom na to da  $\text{TiO}_2$  ima široki energijski procijep, kako je spomenuto ranije, koji iznosi  $E_g = 3,1 \text{ eV}$  za rutil, i  $E_g = 3,3 \text{ eV}$  za anatas, može biti pobuđen samo UV svjetlom manjim od  $387 \text{ nm}$ , što čini oko 2-3% solarne energije [11,12]. Time dolazimo do problema koji priječi upotrebu  $\text{TiO}_2$  u različitim i širokim primjenama. Do sada postoji nekoliko strategija kako otkloniti taj problem, odnosno produljiti opseg apsorpcije svjetla  $\text{TiO}_2$  u vidljivo područje što je za cilj ovoga rada, ostvariti mogućnost fotokatalitičke razgradnje farmaceutika u vodama primjenom zračenja sličnog sunčevom zračenju.

## 2.4. Postupci dobivanja nanokristalnog titanijevog dioksida, $\text{TiO}_2$

Prefiks nano ukazuje na proučavanje ili razvoj tvorevina s barem jednom dimenzijom manjom od  $100 \text{ nm}$ , točnije barem jednom dimenzijom u rasponu od  $0,1$  do  $100 \text{ nm}$  (između veličine atoma i valne duljine svjetlosti) [8,13,14]. Porijeklom je iz grčkog jezika, znači patuljak, a u SI sustavu služi za označivanje milijarditog dijela ( $10^{-9}$ ) mjerne jedinice, te se može primijeniti na vrijeme (nanosekunde), volumen (nanolitar), masu (nanogram) ili duljinu (nanometar) [13,14].

Nanoznanost se bavi proučavanjem pojava i manipulacijom materijala na atomskoj, molekularnoj ili makromolekularnoj skali, na kojoj su osobine materijala bitno različite u odnosu na veću skalu [15]. Jedan od razloga razlike svojstava materijala istog kemijskog

sastava, ali drugih dimenzija je taj da nanomaterijali imaju puno veću ukupnu specifičnu površinu u usporedbi s ukupnom površinom materijala sastavljenih od krupnijih čestica, iste mase, što ih čini kemijski reaktivnijim. U nekim slučajevima tvari koje su na velikoj skali inertne, postaju kemijski vrlo reaktivne prilikom prevođenja u nanodimenzije (npr. zlato) [14]. Nanotehnologija obuhvaća sve materijale, objekte, načine manipulacije i fenomene na nanoskali, uključujući čak i prirodne biološke sustave, a temelji se na spoznajama iz brojnih znanstvenih područja poput kemije, fizike, biologije, inženjerstva materijala i sl [13].

Postoji više podjela nanomaterijala, a neke od njih su podjela na osnovu veličine i morfologije (oblika i strukture) porijekla i kemijskog sastava, koju su predložili Pokropivny i Skorokhod (2008.). S obzirom na to da je veličina karakteristika nanomaterijala, što ukazuje i sam naziv *nano*, nanomaterijali se mogu podijeliti u četiri osnovne grupe: nuldimenzijske (*0D*), jednodimenzijske (*1D*), dvodimenzijske (*2D*) i trodimenzijske (*3D*) [13,14,16]:

- Posebnu skupinu čine nuldimenzijski (*0D*) nanomaterijali kod kojih ni jedna dimenzija nije veća od 100 nm, tj. sve dimenzije su na nanoskali i u tu skupinu pripadaju samo nanočestice;
- Jednodimenzijske (*1D*) strukture imaju barem jednu dimenziju koja nije na nanoskali, točnije veća je od 100 nm zbog čega materijali iz ove grupe imaju oblik nanovlakna (engl. *nanofibers*), nanožica (engl. *nanowires*), nanotraka (engl. *nanobelts*), nanošipki (engl. *nanorods*) i nanocijevi (engl. *nanotubes*);
- Dvodimenzijske (*2D*) strukture odlikuju dvije dimenzije koje ne pripadaju nanoskali zbog čega imaju oblik ploče i obuhvaćaju nanofilmove, nanoslojeve i nanoprevlake;
- Trodimenzijske (*3D*) strukture, odnosno kompaktne (engl. *bulk*) nanomaterijale je najkompliciranije klasificirati. Oni nemaju niti jednu od dimenzija na nanoskali, njihove su dimenzije proizvoljne ( $> 100$  nm). Postavlja se pitanje kako ova grupa pripada nanomaterijalima. Odgovor leži u nanokristalnoj strukturi njenim svojstvima. 3D nanomaterijali mogu sadržavati mnoštvo nanokristalnih grupacija, najvjerojatnije različito orijentiranih. Mogu se javiti u formi disperzija nanočestica (prahova), snopova nanožica, nanocijevi ili nanoslojeva.

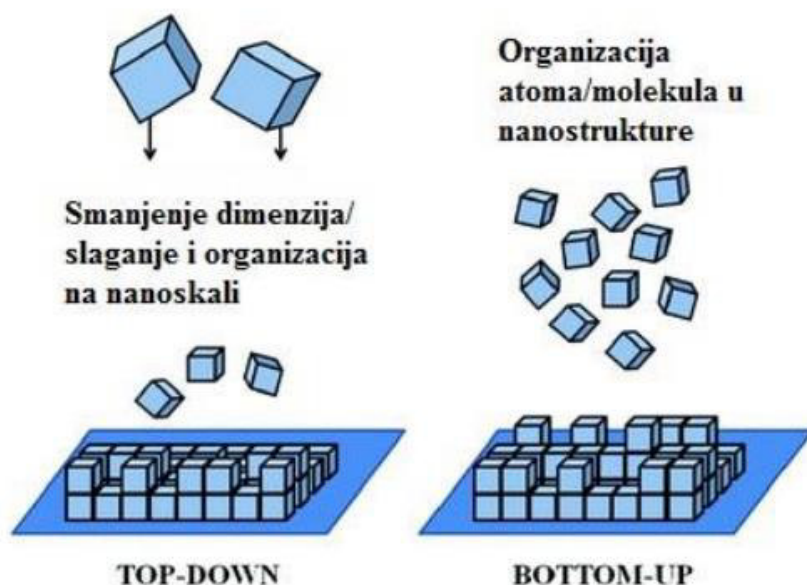
Prah predstavlja čvrstu tvar koja se sastoji od velikog broja vrlo finih čestica koje se mogu slobodno kretati prilikom naginjanja ili protresanja. Prahove karakteriziraju manje čestice

koje imaju tendenciju stvaranju aglomerata prilikom pomicanja. Dominantne interakcije u prahovima, zahvaljujući kojima pojedinačne čestice prijanjaju međusobno, jesu Van der Waalsove sile. One su jače što su čestice praha sitnije i manje mase, ali svakako postoje i u prahovima krupnijih čestica. Opće karakteristike svih granularnih materijala, pa i prahova, su sabijanje (kompresija), odvajanje, raslojavanje, trošenje, gubitak kinetičke energije, kompaktnost i Reynoldsova dilatacija [14,17].

Prahovi većinom služe kao prekursori (polazne tvari) za dobivanje keramičkih materijala. Keramika se definira kao čvrsta kompaktna tvar ili mješavina tvari koja se dobiva primjenom topline i/ili tlaka, a sastoji se od barem dva elementa od kojih jedan mora biti nemetalne prirode. Drugi element može biti metal ili nemetal [14].

Danas se pronalaze načini za unaprjeđenje fotokatalitičkih osobina  $\text{TiO}_2$ , kako morfološkim modifikacijama, poput povećanja specifične površine ili poroznosti samim načinom sinteze materijala, tako i kemijskim modifikacijama poput dopiranja heteroatomima, odn. površinskim modifikacijama. Iako  $\text{TiO}_2$  koji je aktivan pod vidljivim svjetlom zahtijeva kemijsku modifikaciju, fotokatalitička aktivnost katalizatora može biti značajno poboljšana kontroliranjem njegove morfologije u samom procesu sinteze [4].

Pojam nanoizrada (engl. *nanofabrication*) podrazumijeva stvaranje objekata čije su dimenzije ili dimenzije njihovih funkcionalnih segmenata na nanoskali, odn. slijed procesa i operacija koji se provode kako bi se od prekursora oblikovale diskretne nanočestice, nanoobjekti ili nanonaprave. Postoje dva glavna pristupa za dobivanje nanomaterijala – na temelju pristupa stvaranju nanostrukture: odozgo prema dolje (engl. *top down*), te odozdo prema gore (engl. *bottom up*), koji su prikazani na slici 2.5 [13,18].



**Slika 2.5. Prikaz dva glavna pristupa za dobivanje nanomaterijala: odozgo prema dolje (engl. *top down*) i odozdo prema gore (engl. *bottom up*) [18]**

Metoda odozgo prema dolje odnosi se na sukcesivno smanjenje dimenzija makroskopskog materijala vidljivog „prostim“ okom na dimenzije reda veličine nm. Metode kao što su: mehaničko mljevenje, jetkanje, litografija. Odozdo prema gore pristup se odnosi na metode kao što su: depozicija, samoorganizacija, sinteza pomoću predloška, precipitacija [18].

Neke od najvažnijih metoda koje se primjenjuju za dobivanje praškastog  $\text{TiO}_2$  su sol-gel metoda, sinteza metodom micela i inverznih micela, hidrotermalna, odn. solvotermalna sinteza, elektrokemijska, ultrazvučna metoda.

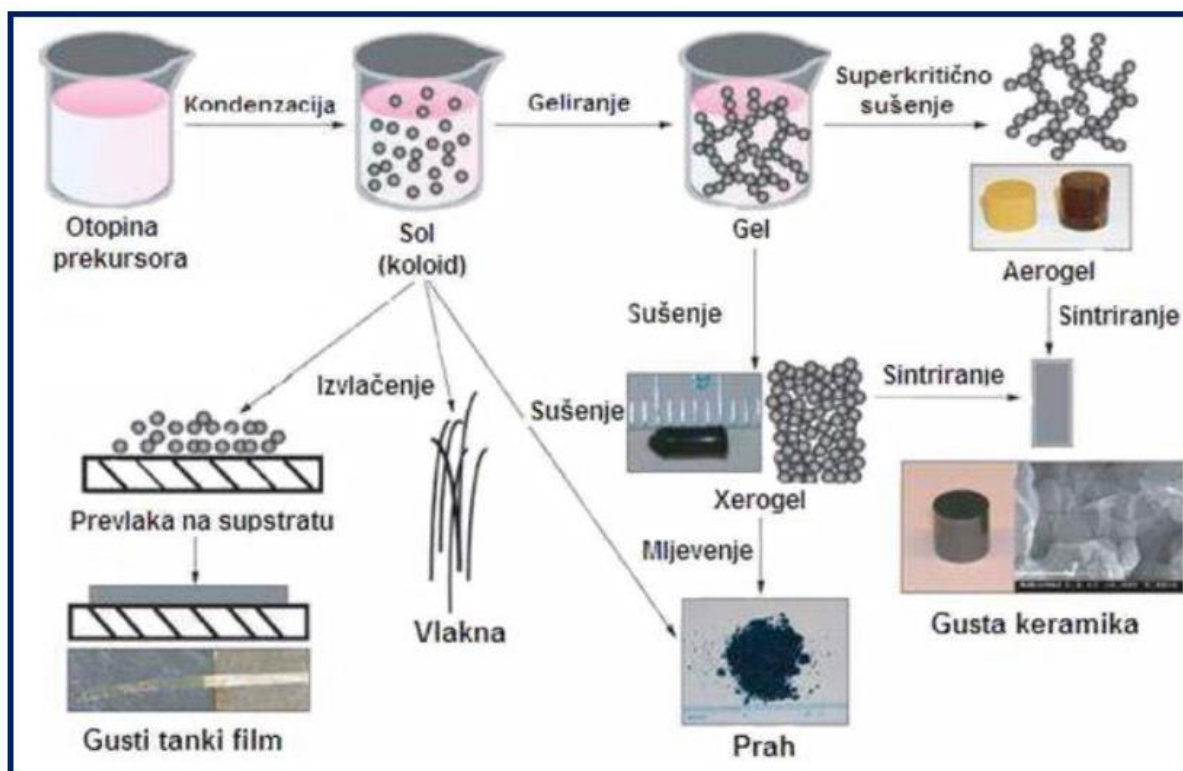
Unutar ovog rada za pripravu koloidne otopine (sola) koristila se sol-gel metoda, nakon čega je sol hidrotermalno sintetiziran kako bi se dobio nanokristalinični prah  $\text{TiO}_2$  dopiran srebrom.

#### **2.4.1. Sol-gel metoda**

Sol-gel procesom prikazanim na slici 2.6, mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske postojanosti te toplinskih i električnih svojstava. Proces omogućuje stvaranje organsko-anorganskih hibrida u obliku prahova, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala za raznolika područja primjene kao što su: strojarstvo, energetika, građevina, medicina, procesna



tehnika, kemijsko inženjerstvo, inženjerstvo površina, zrakoplovna i svemirska tehnologija, industrija vozila, mikrosustavi, tehnike filtriranja, solarna tehnika, optika i sl [2].



**Slika 2.6.** Postupak pripreme keramike sol-gel postupkom bez visokotemperaturnog taljenja te dobivanje različitih proizvoda uz isti prekursor [2]

#### 2.4.2. Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalni (na starogrčkom prefiks *ύδρο* – vodena i *θερμός* – toplina), u širem smislu solvotermalni procesi (od latinskog *solvo*, odnosi se na otapala općenito) odnose se na sve fizikalne i kemijske procese koji se odvijaju u zatvorenom sustavu uz prisustvo fluida na nekoj temperaturi i tlaku većem od atmosferskog [19]. Prema [13] najšira i opće prihvaćena definicija hidrotermalnih procesa odnosi se na metode formiranja rasta kristala kemijskim reakcijama, promjenom topljivosti supstanci u otapalu iznad sobne temperature, na tlaku višem od atmosferskog u zatvorenom sustavu. Kontrola parametara hidrotermalne sinteze je ključna za uspješno pripremanje anorganskih nanostrukture.

Hidrotermalnom metodom moguće je pripremiti čestice različite morfologije i veličine, a za razliku od drugih metoda dobivanja nanočestica, nisu potrebni skupi prekursori, katalizatori, surfaktanti ili predlošci. Kao nedostatak ističe se visoka cijena autoklava i nemogućnost nadziranja rasta kristala [8]. Reaktor za provođenje hidrotermalne sinteze (autoklav) prikazan na slici 2.7, specijalno je dizajniran visokotlačni cilindrični spremnik debelih stijenki od nehrđajućeg čelika, zabrtvljen tako da može izdržati visoke temperature i tlakove u dugom vremenskom intervalu, sa ili bez unutarnje reakcijske posude načinjene od politetrafluoretilena (PTFE), koja može u potpunosti ili samo djelomično nalijegati na unutarnje stijenke. Unutarnja reakcijska posuda mora biti načinjena od materijala otpornog na koroziju u dodiru s različitim vrstama otopine. Najčešće se izrađuje od: željeza (bez ugljika), bakra, srebra, zlata, platine, titana, stakla i PTFE-a, ovisno o vrsti otopina i temperatura na kojima će se odvijati reakcije [8,13,21]. Ključnim parametrima za morfologiju i veličinu sintetiziranih čestica pokazali su se reakcijska temperatura i/ili tlak, količina reakcijske smjese u unutarnjem spremniku autoklava, koncentracija kemikalija te vrijeme provođenja reakcije [8].



**Slika 2.7. Reaktor za provođenje hidrotermalne sinteze (autoklav) [20]**

Hidrotermalni parametri koji se mogu kontrolirati dijele se na unutrašnje parametre (uvjete) reakcijskog sustava koji čine koncentracija, pH-vrijednost, vrijeme, tlak i organski aditivi ili organske matrice, te na vanjske reakcijske uvjete okolne sredine kao što je način unošenja energije u sustav. Na osnovu podešavanja ova dva tipa parametara razvijena su četiri tipa procesa hidrotermalne sinteze [13,19]:

- Hidrotermalna sinteza bez prisustva organskih aditiva i matrica;
- Hidrotermalna sinteza uz pomoć organskih aditiva;
- Hidrotermalna sinteza uz pomoć organske matrice;
- Hidrotermalna sinteza na supstratu.

Najčešće korištena, može se reći tradicionalna i najstarija, jest hidrotermalna sinteza bez prisustva organskih aditiva i matrica [8].

Hidrotermalni sustav tretira se kao zatvoreni sustav koji je prije zagrijavanja do određenog nivoa ispunjen tekućinom (čistom tekućinom, otapalom, smjesom otapala s otopljenim različitim komponentama i dr.). Dovođenjem topline u sustav dolazi do širenja tekućine u posudi i isparavanja. Do kritične točke u sustavu, u ovisnosti od količine punjenja na datoj temperaturi, mogu postojati tri područja u kojima će hidrotermalni fluid biti u jednom od tri različita stanja. To su područje pothlađene ili komprimirane tekućine, zatim dvofazno područje gdje su u ravnoteži para i tekućina i područje pregrijane pare. U nadkritičnom području postoji samo jedna faza i ona se naziva nadkritični fluid. Hidrotermalne procese stoga možemo podijeliti na podkritične (subkritične) i nadkritične (superkritične) [13,19].

### **2.4.3. Modifikacije fotokatalizatora na bazi $\text{TiO}_2$**

Istraživanja usmjerena na poboljšanje katalitičkih osobina  $\text{TiO}_2$  zasnovana su na mogućnostima dopiranja titanijevog dioksida kao i na primjeni alternativnih postupaka sinteze, uz promjenu važnih karakteristika za fotokatalitičku aktivnost kao što su optička svojstva, poroznost i porozna struktura, kristalna struktura i elektronska struktura [4]. Jedan od glavnih ciljeva unaprjeđenja  $\text{TiO}_3$  materijala kroz modifikacije jest poboljšati optičke aktivnosti, pomicanjem energijskog procjepa iz UV u vidljivo područje [4,8].

Plemeniti materijali kao što su platina (Pt), paladij (Pd), rodij (Rh) i zlato (Au) su preskupi da bi se koristili za modifikacije katalizatora koji bi imao široku primjenu. Istraživanja [4-6] su uglavnom usmjerena na  $\text{TiO}_2$  dopiran srebrom (Ag), zbog većeg praktičnog značaja. S obzirom na to da je ionski radijus  $\text{Ag}^+$  iona puno veći od radijusa  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ag}^+$  ioni ne mogu ulaziti u kristalnu strukturu anatasa umjesto  $\text{Ti}^{4+}$ .  $\text{Ag}^+$  ioni su jednoliko disperzirani kroz proces sušenja gela, nakon čega počinju migrirati na površinu za vrijeme toplinskog tretmana. Na kraju se ioni srebra akumuliraju na površini katalizatora i zbog visoke vrijednosti redoks potencijala i visoke temperature dolazi do njihove redukcije do  $\text{Ag}^0$ . Adsorpcija katalizatora pomiče se u vidljivo područje zbog prisutnosti nanočestica elementarnog srebra [4-6].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Opis eksperimentalnog rada

Eksperimentalni laboratorijski dio u sklopu izrade diplomskog zadatka, pripreme pokusa i ispitivanja, proveden je u Laboratoriju za analizu metala, Katedre za materijale i tribologiju te Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo, Katedre za inženjerstvo vode i okoliša Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, a sastojao se od sljedećih koraka:

1. Priprave koloidne otopine (sola) te sinteze i toplinske obrade titanijevog dioksida dopiranog srebrom;
2. Karakterizacije sintetiziranih nanokristaliničnih prahova  $\text{TiO}_2$  dopiranih srebrom:
  - a. Određivanja faznog sastava i veličine kristalita  $\text{TiO}_2$  rendgenskom difrakcijskom analizom prašaka (PXRD);
  - b. Analiza nanokristaliničnih prahova  $\text{TiO}_2$  primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) i Ramanovom spektroskopijom;
3. Ispitivanje mogućnosti primjene nanokristaliničnih prahova  $\text{TiO}_2$  dopiranih srebrom u naprednim oksidacijskim procesima kao fotokatalizatora za razgradnju farmaceutika nitrofurana u vodenim otopinama. U tu svrhu provedene su tri serije eksperimenata:
  - a. U prvom nizu eksperimenata ispitana je adsorpcija nitrofurana na praškastim uzorcima  $\text{TiO}_2$ ;
  - b. U drugom nizu eksperimenata ispitana je fotokatalitička razgradnja nitrofurana na praškastim uzorcima  $\text{TiO}_2$  osvijetljenih svjetiljkom koja odaje zračenje slično Sunčevom zračenju;
  - c. U trećem nizu eksperimenata ispitana je fotokatalitička razgradnja nitrofurana na praškastim uzorcima  $\text{TiO}_2$  osvijetljenih VIS svjetiljkom (zračenje koje se sastoji samo od vidljive komponente, tj. u području valnih duljina 420-750 nm);
4. Bilježenje rezultata;
5. Obrada te interpretacija dobivenih rezultata.

Točke 1. – 3. eksperimentalnog rada pobliže su opisane u nastavku, a točke 4. i 5. detaljnije su opisane u poglavljima 4. REZULTATI I RASPRAVA i 5. ZAKLJUČAK.

### 3.2. Popis korištene opreme

Tijekom eksperimentalnog rada korišteni su sljedeći uređaji:

- Reaktor za provođenje hidrotermalne sinteze, autoklav
- Reaktor s oznakom Ilmabor 29, koji se sastojao od cilindrične posude od borosilikatnog stakla promjera 95 mm, za prihvrat maksimalno 250 ml vode;
- UV-VIS Spektrofotometar HP 8453, proizvođač HEWLETT PACKARD;
- Termostatirajuća kupelj, proizvođač LAUDA - Brinkmann;
- Mobilni mjerač UV zračenja – radiometar, UV – Elektronik GmbH RM21, proizvođač Opsytec Dr Gröbel GmbH;
- Sonda za mjerenje UVA, proizvođač Opsytec Dr Gröbel GmbH;
- Laboratorijska miješalica, IKA Topolino, proizvođač IKA;
- Laboratorijska miješalica, IKA RH Basic 2, proizvođač IKA;
- Laboratorijski pH metar, AG Sevencompact pH/Ion S220, proizvođač METTLER TOLEDO;
- Ultrazvučna kupka, Sonorex RK 100H, proizvođač BANDELIN;
- Laboratorijska vaga, Nimbus NBL-254i, proizvođač ADAM;
- Uređaj za određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika u vodi (TOC analizator), TOC-VCPH, proizvođač, SHIMADZU;
- Termometar Testo 110;
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode 0,055 mS cm<sup>-1</sup> TKA GenPure, proizvođač TKA;
- SOLAR svjetiljka, OSRAM Ultra Vitalux 300 W, proizvođač OSRAM;
- VIS svjetiljka;
- Odmjerne tikvice 100 ml, A klasa;
- Erlenmeyerove tikvice 250 ml;
- Pipeta Eppendorf Research 5 ml;
- Šprica BD Plastik 20 ml + filter;
- Laboratorijski magnetni mješač, obložen politetrafluoretilenom.

### 3.3. Sinteza nanokristaliničnih prahova $\text{TiO}_2$ dopiranih srebrom

#### 3.3.1. Priprava koloidne otopine (sola)

Za pripravu koloidne otopine (sola), prikazane na slici 3.1, koristio se: titanijev izopropoksid kao prekursor, 2-propanol kao otapalo, octena kiselina kao katalizator, acetilaceton kao sredstvo za kompleksiranje, natrijev bor hidrid kao redukcijski reagens te srebrov nitrat za dopiranje  $\text{TiO}_2$  :

- prekursor: 21 ml titanijevog izopropoksida,
- otapalo: 71 ml 2-propanola,
- katalizator: 9 ml koncentrirane octene kiseline,
- redukcijski reagens: 2 ml 0,04 mol/l natrijevog bor hidrida ( $\text{NaBH}_4$ ),
- za dopiranje: 0,3889 g srebrovog nitrata ( $\text{AgNO}_3$ ),
- dodatak: 0,5 ml oleinske kiseline.



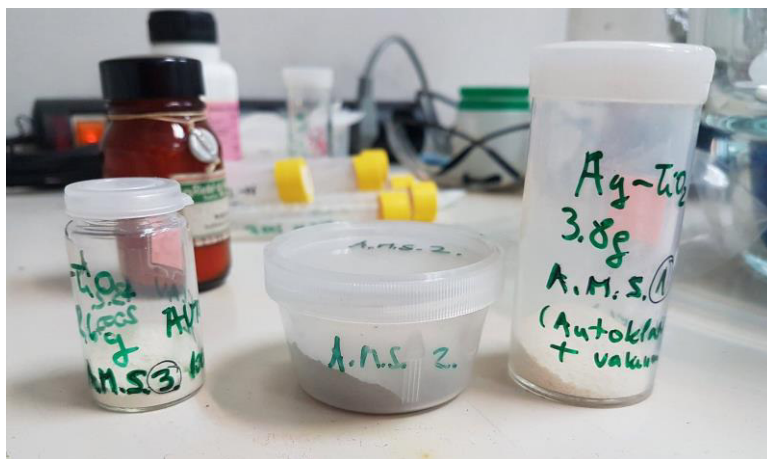
Slika 3.1. Priprava sola miješanjem reagensa magnetnim mješačem na magnetnoj miješalici

#### 3.3.2. Hidrotermalna sinteza nanokristaliničnih prahova $\text{TiO}_2$ dopiranih srebrom

Iz priređenog sola sintetizirana su tri uzorka nanokristaliničnih prahova  $\text{TiO}_2$  dopiranih srebrom (slika 3.2).

- Uzorak 1 dobiven je sintezom u autoklavu na  $180^\circ$  u trajanju od 2 h, nakon čega je bio u vakuumu na  $60^\circ$  u trajanju od 5 h.

- Uzorak 2 dobiven je sintezom u autoklavu jednako kao i uzorak 1, pri 180° u trajanju od 2 h, nakon čega se grijao 2 h i 10 min do temperature od 400°, te je držan na toj temperaturi u trajanju od 1 h.
- Uzorak 3 je nakon sinteze u autoklavu pri 180° u trajanju od 2 h, sušen pri 100° u trajanju od 2 h.



**Slika 3.2. Sintetizirani i toplinski obrađeni nanostrukturirani TiO<sub>2</sub> uzorci**

Uz tri sintetizirana nanokristalinična praha TiO<sub>2</sub> dopirana srebrom (uzorak 1, uzorak 2 i uzorak 3), koristio se i komercijalni prah titanijevog dioksida P25, proizvođača Degussa – Hüls.

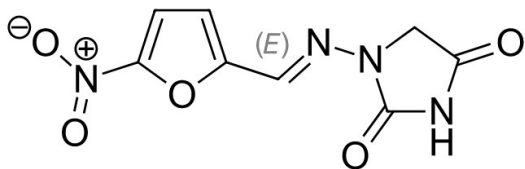
### **3.3.3. Nitrofurantoin**

Za praćenje fotokatalitičke razgradnje organskih tvari, u ovom radu istraživanja su provedena s farmaceutikom iz skupine nitrofurana. Nitrofurantoin je najčešće korišteni antibiotik za liječenje infekcija urinarnog trakta, točnije koristi se u liječenju i profilaksi akutnih i rekurentnih, nekomplikiranih infekcija donjeg dijela mokraćnog sustava i pijelitisa bilo spontanog ili nakon kirurškog zahvata [1,23,24]. To je žuti kristalni prah, gorkog okusa i mirisa. Otopa se u dimetilformamidu i metanolu, slabo je topljiv u acetonu i etanolu, a gotovo netopljiv u vodi [1,24]. Koristi se za liječenje infekcija izazvanih gram pozitivnim i gram negativnim bakterijama. Djeluje tako što zaustavlja rast bakterija, te ga je potrebno uzimati i par dana nakon što nestanu simptomi infekcije. Izlučuje se putem bubrega [1,24].

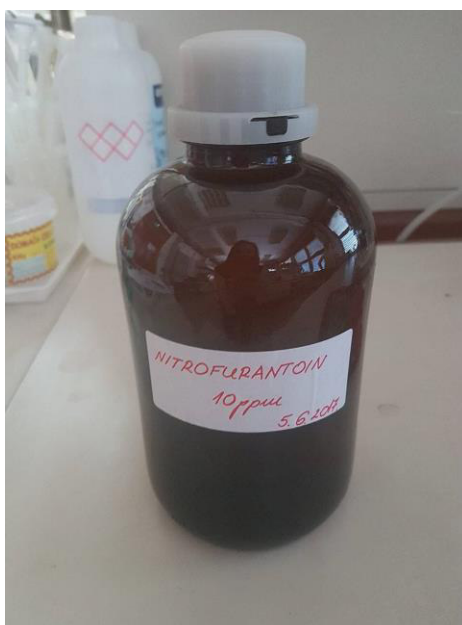


U tablici 3.1 prikazana su fizikalno-kemijska svojstva nitrofurantoina.

**Tablica 3.1. Fizikalno-kemijska svojstva nitrofurantoina [1,24]**

Generičko ime	Nitrofurantoin
Grupa farmaceutika	Antibiotik
Strukturna formula	
Molekulska formula	$C_8H_6N_4O_5$
CAS broj	67-20-9
Molarna masa	238,16 g/mol
Naziv po IUPAC-u	(E)-1-[(5-nitro-2-furyl)methylideneamino]imidazolidine-2,4-dione

Otopina za ispitivanje (slika 3.3) je pripremljena u koncentraciji od 10 ppm (10 mg/l), odnosno 10 mg praha nitrofurantoina na 1000 ml vode.



**Slika 3.3. Otopina nitrofurantoina u vodi**

### 3.4. Karakterizacija nanokristaliničnih prahova $\text{TiO}_2$ dopiranih srebrom

#### 3.4.1. *Određivanje faznog sastava i veličine kristalita $\text{TiO}_2$*

Fazni sastav i veličina kristalita korištenih prahova utvrđen je rendgenskom difrakcijskom analizom praha (PXRD – engl. *powder X-ray diffraction*).

##### 3.4.1.1. *Rendgenska difrakcijska analiza prahova*

Rendgenska difrakcijska analiza ima brojne primjene u istraživanju materijala pa tako i nanomaterijala. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) nedestruktivna je metoda određivanja faznog sastava uzorka u atmosferskim uvjetima. Temelji se na difrakciji rendgenskih zraka čija je valna duljina reda veličine razmaka među atomima u kristalu. Ovisno o vrsti uzorka, razlikuju se metode rendgenske difrakcije monokristala i praha (prašaka) [25,26].

U ovom je radu korištena metoda praha, kod koje se rendgenska zraka karakterističnog zračenja usmjerava na ravnu površinu fino usitnjenog uzorka. Zrake se difraktiraju od uzorka različitim karakterističnim intenzitetima, koji se mjere u ovisnosti o kutu difrakcije te se na taj način provodi kvalitativna i kvantitativna analiza, tj. određuje se je li tvar monokristalna, polikristalna, ili amorfn, koliki je stupanj kristaliničnosti uzorka, od kojih se kristalnih faza sastoji uzorak i sl [25-27].

Jedna od najvažnijih primjena PXRD-a jest kvalitativna analiza uzorka, tj. određivanje faznog sastava. Svaki kristalizirani materijal ima karakterističan difraktogram. Postupak je usporediv s analizom otiska prsta – difraktogram nepoznatog materijala uspoređuje se s difraktogramima dobivenim snimanjem poznatih materijala (standarda), pohranjenima u bazama podataka [25,26].

Mjerenje je provedeno u Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Za rendgensku difrakcijsku analizu prašaka (PXRD) korišten je rendgenski difraktometar Shimadzu XRD-6000, proizvođača Shimadzu Corporation. Osnovne komponente korištenog sustava su visokonaponski generator, širokofokusna rendgenska cijev s  $\text{CuK}\alpha$  zračenjem i Ni filtrom, okomiti goniometar visoke preciznosti, grafitni monokromator, scintilacijski detektor te računalo s pripadajućim programskim paketom. Moguće je analizirati krute, kristalne, anorganske, organske, prirodne i sintetske uzorke, ali ih je potrebno najprije usitniti u fini prah [25].

Uzorci nanostrukturiranog praha  $\text{TiO}_2$  snimljeni su u području  $20$  do  $60^\circ 2\theta$  s fiksnim koracima od  $0,02^\circ$  te vremenom zadržavanja od  $0,6$  s, uz ubrzavajući napon od  $40$  kV pri struji od  $30$  mA.

### 3.4.2. Analize strukture $\text{TiO}_2$

#### 3.4.2.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija je tehnika koja se zasniva na vibracijama molekula nastalih kao posljedica apsorpcije infracrvenog zračenja. Infracrveno zračenje je elektromagnetsko zračenje valnih duljina od  $0,7$  do  $500 \mu\text{m}$ , dok se u IR spektroskopiji energija zračenja najčešće izražava pomoću valnih brojeva  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Posebnu važnost u IR spektroskopiji ima srednje područje valnih brojeva IR dijela elektromagnetskog spektra ( $\sim 4000$  do  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) kojim se pobuđuju vibracije većine molekula.

Molekula može apsorbirati IR zračenje jedino ako u trenutku apsorpcije zračenja dolazi do promjene dipolnog momenta. Apsorpcijom infracrvenog zračenja molekula prelazi iz nižeg vibracijskog stanja u više, pri čemu mora biti zadovoljen Bohrov uvjet prema kojem frekvencija apsorbiranog zračenja mora odgovarati razlici energije između dva vibracijska stanja. Osnovne vibracije molekula mogu se opisati kao vibracije istezanja i vibracije deformacije.

Vibracije molekula se u IR spektrima očituju kao apsorpcijski maksimumi ili vrpce. Valni broj apsorpcijskog maksimuma odgovara vibracijskoj energiji kemijske veze, koja je karakteristična za vrstu veze i pojedinu funkcionalnu skupinu. Položaj apsorpcijskih vrpce u IR spektru izravno ovisi o jačini veze među atomima kao i o masi atoma [28].

Analiza infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom provedena je pri Ministarstvu unutarnjih poslova Republike Hrvatske u Centru za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“ u Zagrebu.

Infracrveni spektri uzoraka snimljeni su pomoću infracrvenog spektrometra s Fourierovom transformacijom Alpha, proizvođača Bruker, u spektralnom rasponu  $4000$ – $400 \text{ cm}^{-1}$  uz razlučivanje  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Spektri su rezultat uprosječivanja  $10$  snimaka. Mjerenja su provedena tehnikom prigušene potpune refleksije (ATR) s dijamantom kao jednorefleksijskim elementom. Korekcija bazne linije (engl. *concave rubberband correction*) i automatsko određivanje valnih brojeva vrpce (engl. *peak picking*) provedeno je računalnim programom OPUS 7.0.

### 3.4.2.2. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija temelji se na raspršenju pobudnog zračenja. Budući da pobudni foton ne mora imati energiju jednaku energiji vibracijskog prijelaza, kao pobudno zračenje može se koristiti zračenje vidljivog (VIS) te bliskog infracrvenog (NIR) dijela spektra elektromagnetskog zračenja. Interakcijom zračenja i tvari narušava se elektronski oblak oko jezgre. Pritom nastaje tzv. „virtualno stanje“. To nije stvarno energijsko stanje molekule, već se u njemu molekula vrlo kratko zadržava i vrlo brzo vraća u osnovno energijsko stanje. Energija virtualnih stanja određena je energijom pobudnog zračenja i karakteristična je za kristalnu fazu. Ramanova mikroskopija kombinacija je optičke mikroskopije i Ramanove spektroskopije, koja omogućuje nedestruktivnu analizu vrlo malih uzoraka uz minimalnu pripremu [25,29].

Analiza Ramanovom mikroskopijom provedena je pri Ministarstvu unutarnjih poslova Republike Hrvatske u Centru za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“ u Zagrebu.

Ramanovi spektri snimljeni su pomoću Ramanovog disperzivnog spektrometra SENTERRA, proizvođača Bruker u konfiguraciji s mikroskopom Olympus s objektivima za povećanje 20, 50 i 100 $\times$ . Za pobudu uzoraka korišten je Nd:YAG laser valne duljine 532 nm. Raspršeno zračenje detektirano je CCD uređajem (engl. *charge-coupled device*) hlađenim Peltierovim elementom.

Uzorci su snimljeni pri sljedećim uvjetima:

- povećanje 20 $\times$ ,
- veličina pukotine 25 $\times$ 1000  $\mu\text{m}$ ,
- razlučivanje 3–5  $\text{cm}^{-1}$ ,
- spektralno područje 33–3700  $\text{cm}^{-1}$ ,
- rešetka 1200abc,
- vrijeme integracije 2 s,
- broj snimaka : 10.

Snaga lasera iznosila je 5 mW. Korekcija bazne linije i automatsko određivanje valnih brojeva vrpci provedeno je računalnim programom OPUS 7.0.

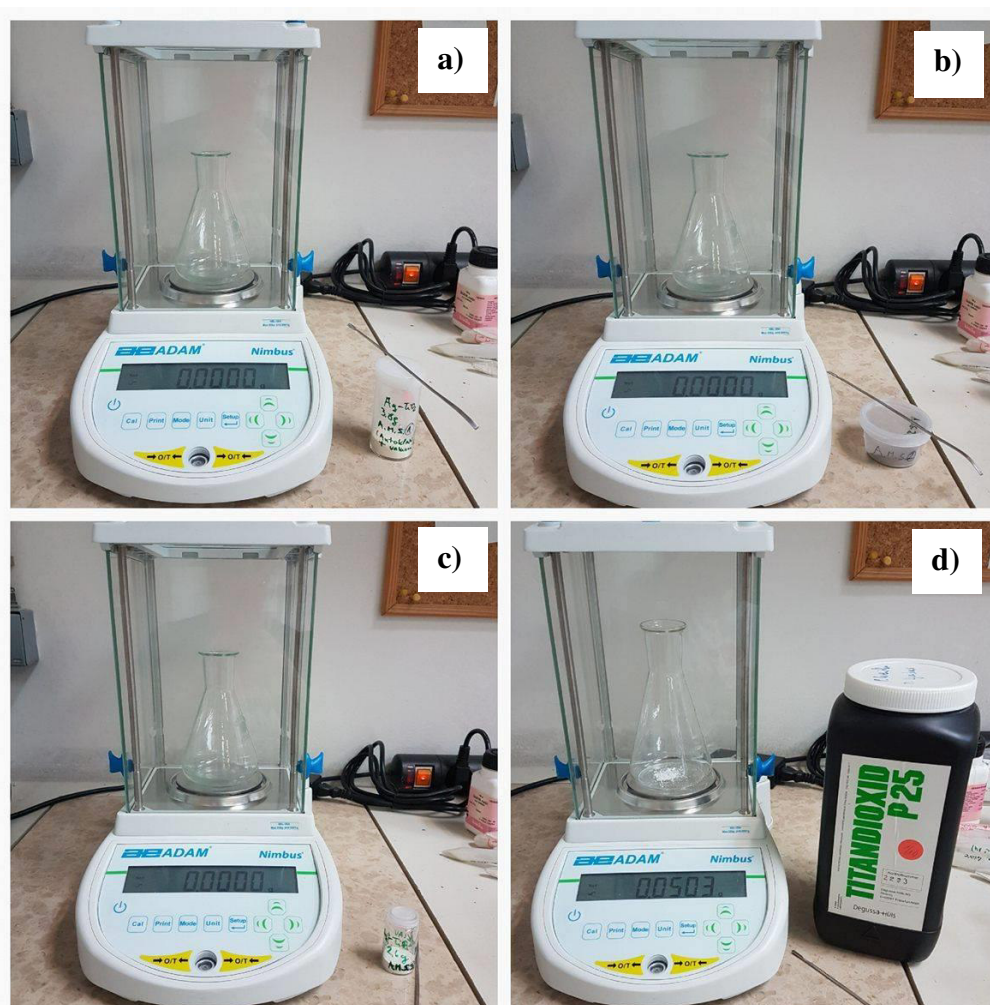
### 3.5. Određivanje fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina

U tablici 2.2 navedeni su uvjeti ispitivanja adsorpcije (u mraku) nitrofurantoina na praškastim uzorcima  $\text{TiO}_2$  te fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom praškastih uzoraka  $\text{TiO}_2$  uz osvjetljenje svjetiljkom koja odaje zračenje slično Sunčevom zračenju (SOLAR) i svjetiljkom koja odaje zračenje isključivo u vidljivom dijelu zračenja (VIS). U tablici 3.2 navedene su korištene količine uzoraka  $\text{TiO}_2$  te volumen otopine nitrofurantoina koncentracije 10 mg/l.

**Tablica 3.2. Sastav pripremljenih koncentracija fotokatalizatora**

Uzorak	<i>m</i> ( $\text{TiO}_2$ ), mg			<i>V</i> (nitrofurantoin), ml
	Bez osvjetljenja (mrak)	SOLAR svjetiljka	VIS svjetiljka	
<b>Uzorak 1</b>	0,0515	0,0508	0,0510	100
<b>Uzorak 2</b>	0,0502	0,0506	0,0502	100
<b>Uzorak 3</b>	0,0500	0,0500	0,0503	100
<b><math>\text{TiO}_2</math> P25</b>	0,0503	0,0503	0,0506	100

Navedene količine su odvagane (slika 3.4) u Erlenmeyerovim tikvicama volumena 250 ml u koje se dodala otopina nitrofurantoina u količini od 100 ml, koncentracije 10 mg/l. Nakon miješanja fotokatalitičkog sredstva i otopine, prije stavljanja u reaktor, nastala je otopina tretirana 3 minute u ultrazvučnoj kupelji.



Slika 3.4. Vaganje praškastih uzoraka  $\text{TiO}_2$ ; a) uzorak 1, b) uzorak 2, c) uzorak 3, d) uzorak P25

### 3.5.1. Parametri praćeni tijekom eksperimenta

Tijekom eksperimenata praćeni su sljedeći parametri koji su dali uvid u karakteristike uzoraka:

- UV apsorbancija pri valnim duljinama od 266 nm i 366 nm za otopinu nitrofurantoina kod SOLAR i kod VIS svjetiljke u kvarcnoj kiveti s razmakom stijenki 1 cm;
- pH-vrijednost;

### 3.5.2. Adsorpcija nitrofurantoina na uzorcima $\text{TiO}_2$

Adsorpcijska izoterma prikazuje smanjenje koncentracije farmaceutika nitrofurantoina u vodenoj otopini uslijed njegove adsorpcije na čestice fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  pri konstantnoj temperaturi. Pri tome se nakon određenog perioda postiže konstantna koncentracija nitrofurantoina, smanjena u odnosu na početnu vrijednost prije kontakta s česticama  $\text{TiO}_2$ . Bitno je napomenuti da je eksperiment, prikazan na slici 3.5, izvođen bez prisustva svjetla te je reakcija tekla bez svjetlosnog izvora, odnosno energetskog izvora za fotokatalitičku reakciju. Eksperiment se provodio za sve praškaste uzorke  $\text{TiO}_2$  dopirane srebrom (uzorak 1, uzorak 2, uzorak 3) te za komercijalni prah titanijevog dioksida P25 koji je korišten za usporedbu fotokatalitičkih svojstava sintetiziranih prahova.



**Slika 3.5. Prikaz reaktora za ispitivanje adsorpcije (u mraku) nitrofurantoina na uzorcima  $\text{TiO}_2$**

Eksperiment je trajao 60 min, te su uzorci uzimani u vremenskim intervalima ( $t$ ) počevši sa 0 min što je označivalo početak pokusa i početnu apsorbanciju ( $A_0$ ) priređene otopine. Zatim su uzorci uzimani u intervalima na: 5, 10, 15, 30 i 60 min. Svakom uzorku je određena

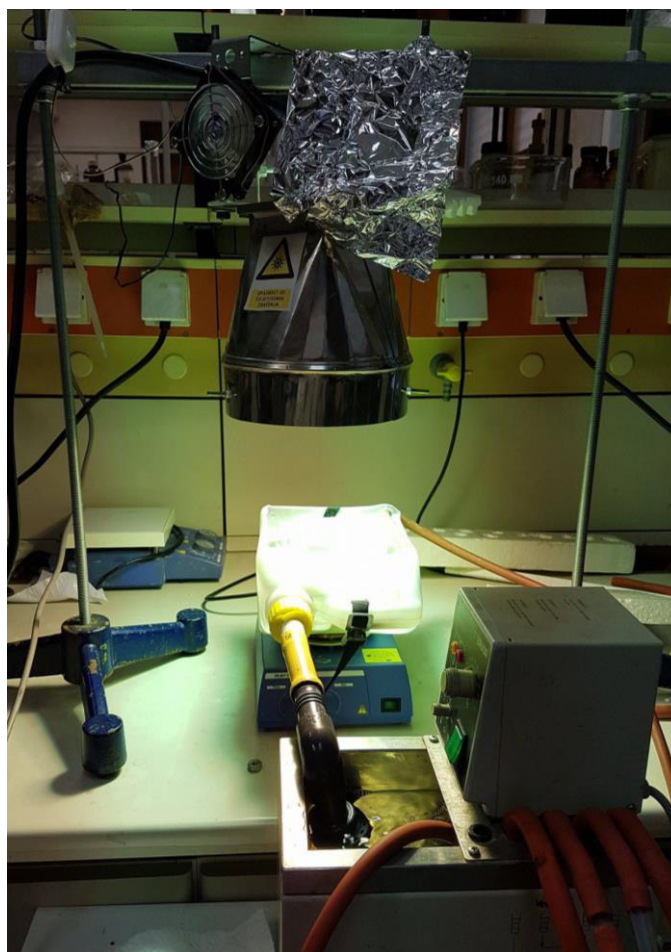


koncentracija nitrofurantoina spektrofotometrom na način da je mjerena apsorbancija ( $A$ ) pri valnim duljinama od 266 nm i 366 nm.

Iz dobivenih podataka izračunate su relativne vrijednosti apsorbancije, tj. omjeri  $A/A_0$ , koje su prikazane u dijagramima u poglavlju REZULTATI I RASPRAVA, gdje nam je:  $A$  – apsorbancija u vremenu  $t_i$ , gdje je  $i$ : 0, 5, 10, 15, 30 i 60 min, dok je  $A_0$  – početna apsorbancija.

### 3.5.3. Priprema reaktora za fotokatalitičku oksidaciju nitrofurantoina osvijetljenog SOLAR svjetiljkom

Fotokatalitička razgradnja otopine farmaceutika nitrofurantoina izvođena je u cilindričnom reaktoru od borosilikatnog stakla promjera 95 mm i visine 55 mm, korisnog volumena 250 ml. Navedeni reaktor se nalazio u posudi s rashladnom vodom, prikazanom na slici 3.6, koja je održavala temperaturu otopine konstantnom.



Slika 3.6. Ispitna jedinica sa SOLAR svjetiljkom



Za miješanje otopina korištena je laboratorijska elektromagnetna miješalica uz pomoć magnetnog mješača u reaktoru koji je svojom vrtnjom postigao intenzivno miješanje otopine nitrofurantoina s  $\text{TiO}_2$  česticama uz brzinu vrtnje oko  $300 \text{ o min}^{-1}$ .

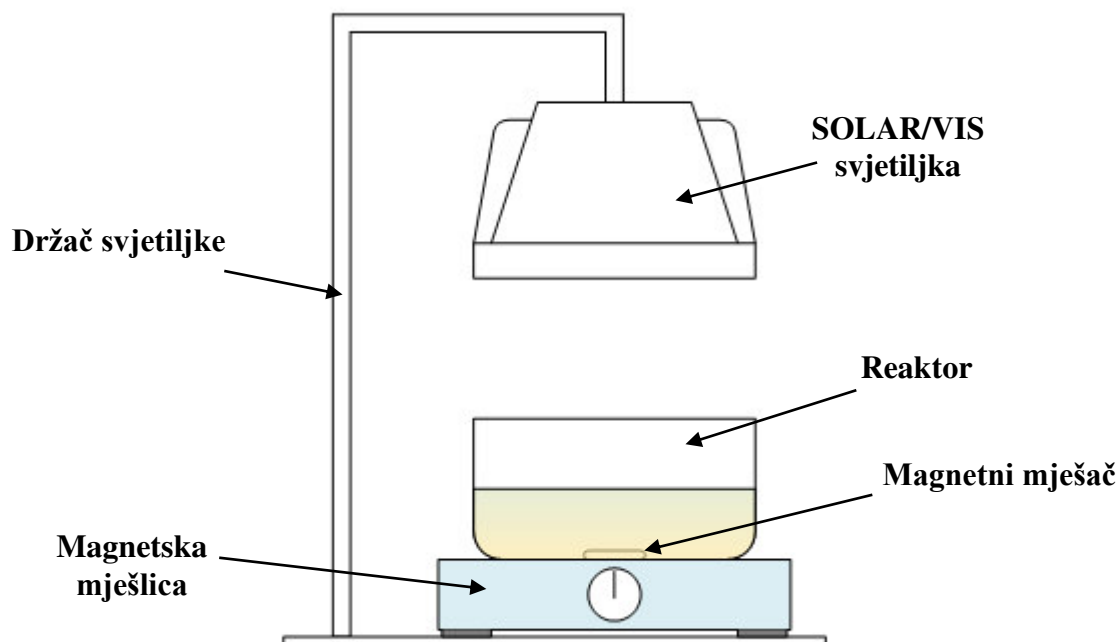
Tijekom provođenja eksperimenta, otopina je u reaktoru bila osvijetljena 60 min. Navedeni reaktor je osvijetljen SOLAR svjetiljkom. Eksperimenti su provedeni na udaljenosti 25 cm površine otopine u reaktoru od tjemena lampe. Prilikom navedenog razmaka, izmjereno je srednje UV-A ozračenje od oko  $60 \text{ W m}^{-2}$ , uređajem prikazanim na slici 3.7.



**Slika 3.7. Mobilni mjerač UV zračenja (radiometar) i sonda za mjerenje UV-A zračenja**

Ispitna jedinica eksperimentalnog sustava je prikazana na slici 3.6, dok se njen shematski prikaz nalazi na slici 3.8 na kojoj se mogu vidjeti sastavni dijelovi.

Eksperiment se provodio za sve sintetizirane praškaste uzorke  $\text{TiO}_2$  dopirane srebrom (uzorak 1, uzorak 2, uzorak 3) te za komercijalni prah titanijevog dioksida P25 koji je korišten za usporedbu fotokatalitičkih svojstava sintetiziranih prahova.



Slika 3.8. Shematski prikaz eksperimentalnog sustava

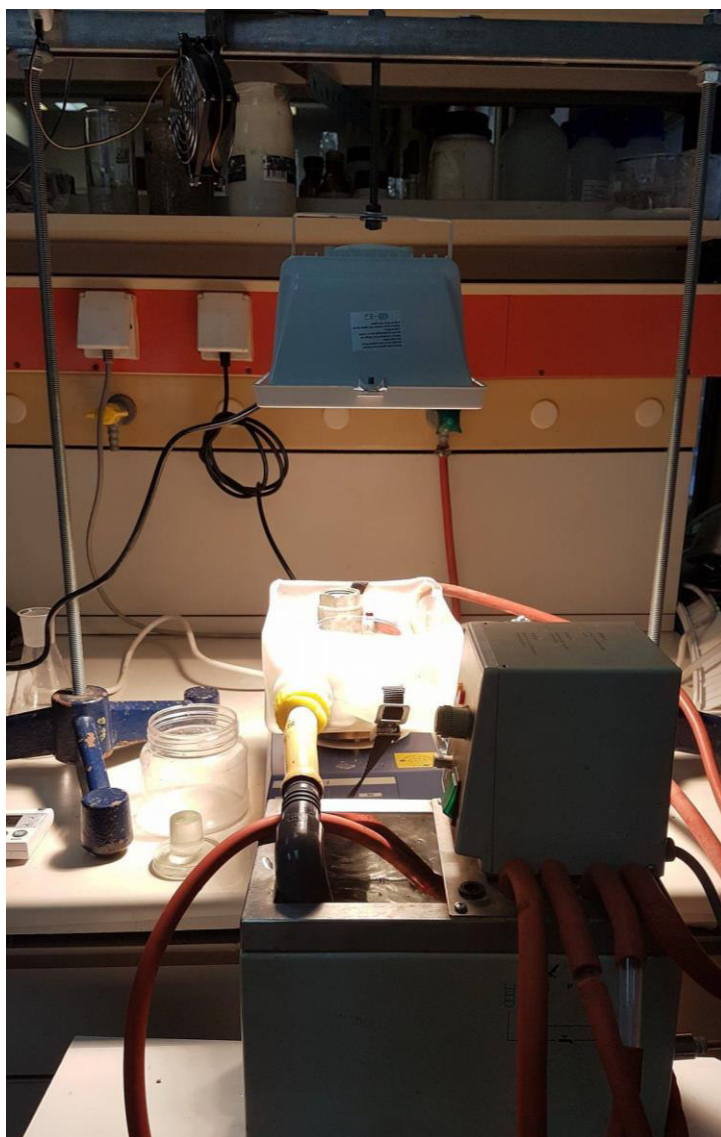
Eksperiment je trajao 60 min, te su tijekom eksperimenta uzimani uzorci u vremenskim intervalima počevši sa 0 min što je označivalo početak eksperimenta, odn. ozračivanja otopine SOLAR svjetiljkom, gdje je izmjerena početna apsorbancija ( $A_0$ ) priredene otopine. Zatim su uzorci uzimani u intervalima na 5, 10, 15, 30 i 60 min. Svakom uzorku je određena koncentracija nitrofurantoina spektrofotometrom na način da je mjerena apsorbancija ( $A$ ) pri valnim duljinama od 266 nm i 366 nm.

Iz dobivenih podataka izračunate su relativne vrijednosti apsorbancije, tj. omjeri  $A/A_0$ , koje su prikazane u dijagramima u poglavlju REZULTATI I RASPRAVA, gdje nam je:  $A$  – apsorbancija u vremenu  $t_i$ , gdje je  $i$ : 0, 5, 10, 15, 30 i 60 min, dok je  $A_0$  – početna apsorbancija.

#### 3.5.4. Priprema reaktora za fotokatalitičku oksidaciju nitrofurantoina osvijetljenog VIS svjetiljkom

Fotokatalitička razgradnja otopine farmaceutika nitrofurantoina izvođena je potpuno jednako kao i razgradnja u reaktoru za fotokatalitičku oksidaciju nitrofurantoina osvijetljenog SOLAR svjetiljkom, u cilindričnom reaktoru od borosilikatnog stakla promjera 95 mm i visine 55 mm

(korisnog volumena 250 ml). Navedeni reaktor se nalazio u posudi s rashladnom vodom, prikazanom na slici 3.9 koja je održavala temperaturu otopine konstantnom.



**Slika 3.9. Ispitna jedinica s VIS svjetiljkom**

Za miješanje otopina korištena je laboratorijska elektromagnetna miješalica uz pomoć magnetnog mješača u reaktoru koji je svojom vrtnjom postigao intenzivno miješanje otopine s  $\text{TiO}_2$  česticama uz brzinu vrtnje oko  $300 \text{ o min}^{-1}$ .

Tijekom provođenja eksperimenta, otopina je u reaktoru bila osvijetljena 60 min. Navedeni reaktor osvijetljen je VIS svjetiljkom na udaljenosti 25 cm površine otopine u reaktoru od tjemena lampe.

Eksperiment se proveo za sve sintetizirane praškaste uzorke  $\text{TiO}_2$  dopirane srebrom (uzorak 1, uzorak 2, uzorak 3) te za komercijalni prah titanijevog dioksida P25 koji je korišten za usporedbu fotokatalitičkih svojstava sintetiziranih prahova.

Ispitna jedinica eksperimentalnog sustava prikazana je na slici 3.9, dok se njen shematski prikaz nalazi na slici 3.8 na kojoj se mogu vidjeti sastavni dijelovi.

Eksperiment je trajao 60 min, te su tijekom eksperimenta uzimani uzorci u vremenskim intervalima počevši sa 0 min što je označavalo početak eksperimenta, točnije početak ozračivanja otopine VIS svjetiljkom, gdje je izmjerena početna apsorbancija ( $A_0$ ) priređene otopine. Zatim su uzorci uzimani u intervalima na 5, 10, 15, 30 i 60 min. Svakom uzorku je određena koncentracija nitrofurantoina spektrofotometrom na način da je mjerena apsorbancija ( $A$ ) pri valnim duljinama od 266 nm i 366 nm.

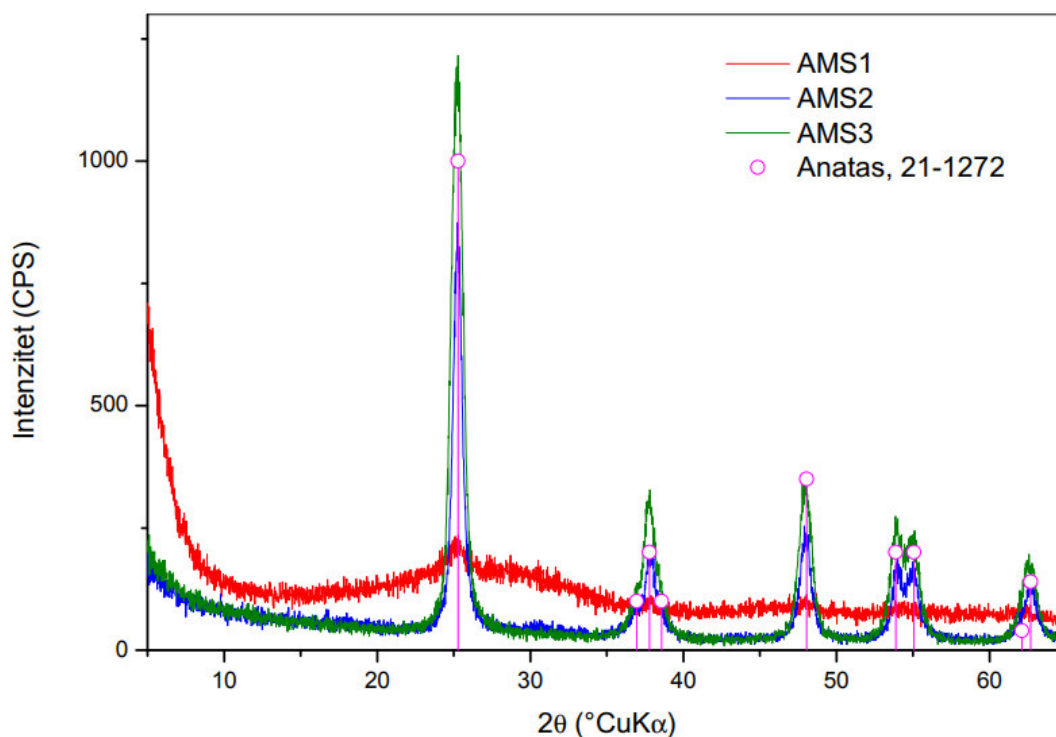
Iz dobivenih podataka izračunate su relativne vrijednosti apsorbancije, tj. omjeri  $A/A_0$ , koje su prikazane u dijagramima u poglavlju REZULTATI I RASPRAVA, gdje nam je:  $A$  – apsorbancija u vremenu  $t_i$ , gdje je  $i$ : 0, 5, 10, 15, 30 i 60 min, dok je  $A_0$  – početna apsorbancija.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati karakterizacije sintetiziranih nanokristaličnih praškastih uzoraka $\text{TiO}_2$ dopiranih srebrom

#### 4.1.1. Fazni sastav i veličina kristalita $\text{TiO}_2$

Iz difraktograma na slici 4.1 mogu se uočiti difrakcijski maksimumi karakteristični za prisutnu fazu. Rendgenskom difrakcijskom analizom utvrđeno je da je u sintetiziranom nanostrukturiranom titanijevom dioksidu kod uzorka 2 i uzorka 3 prisutan čisti anatas. Kod uzorka 1 vidljivo je da je uzorak amorfni s početkom kristalizacije anatas, pojavio se pik s najjačim intenzitetom anatas.



**Slika 4.1.** Difraktogram sintetiziranih uzoraka titanijevog dioksida (uzorak 1 – AMS1, uzorak 2 – AMS2, uzorak 3 – AMS3)

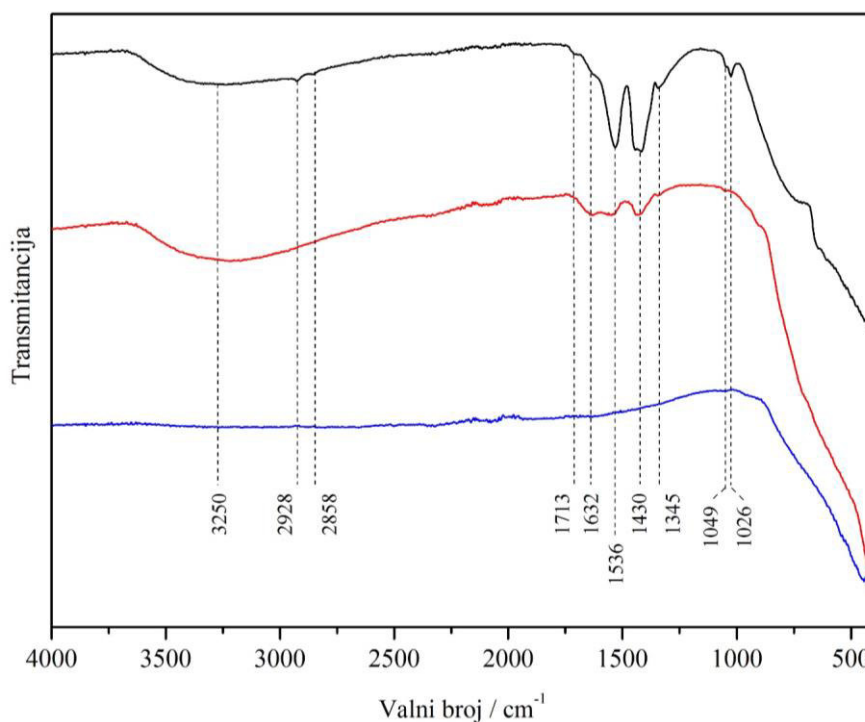
Veličina kristalita sintetiziranih uzoraka titanijevog dioksida je:

- za uzorak 1 difrakcijski maksimum je preslab da bi se utvrdila veličina kristalita;
- za uzorak 2 je 18 nm;
- za uzorak 3 je 14 nm.

#### 4.2. Rezultati analize infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) i Ramanovom spektroskopijom

Iz slike 4.2 je vidljivo da postupci pripreve uzorka 1 i uzorka 3 ne osiguravaju potpunu razgradnju organskih prekursora, što se očituje kroz niz vibracijskih vrpca detektiranih u njihovim FTIR spektrima. Spektre karakterizira široka vibracijska vrpca u području  $\sim 3600$ – $3000\text{ cm}^{-1}$  s maksimumom oko  $3250\text{ cm}^{-1}$  koja je posljedica istezanja O–H veza molekula vode i alkohola. Slabe vibracijske vrpce na  $2928$  i  $2858\text{ cm}^{-1}$  potječu od antisimetričnog i simetričnog istezanja C–H veza preostalih metilenskih skupina. Također vrlo slabe vrpce pri  $1713$  i  $1632$  mogu se pripisati istezanju C=O veza. Niz vrpca pri  $1536$ ,  $1430$ ,  $1345$ ,  $1049$  i  $1026\text{ cm}^{-1}$  odnose se na istezne vibracije  $\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}$  skupine, deformacijske vibracije  $\text{CH}_3$  skupina, vibracije istezanja C=O karbonilnih skupina, isteznu vibraciju C–O veze i zibanje metilnih skupina.

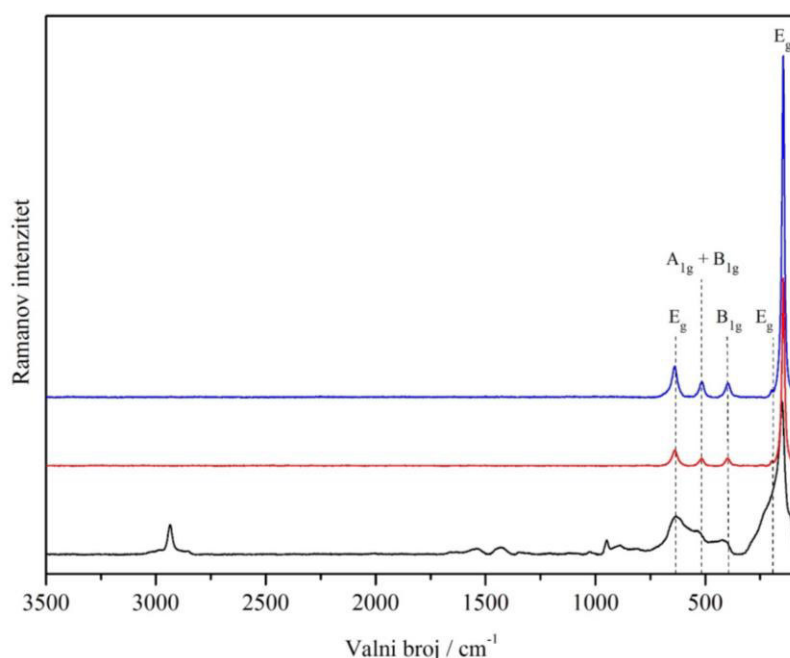
Za razliku od prethodno opisanih spektara, spektar uzorka 2 je veoma jednostavan, a najvažnija mu je značajka široka apsorpcija u području  $\sim 800$ – $400\text{ cm}^{-1}$  koja ukazuje na nastanak titanijevog dioksida. Treba napomenuti da je ova vrpca prisutna i u spektrima uzorka 1 i uzorka 3.



Slika 4.2. FTIR spektri: uzorak 1 (crno), uzorak 2 (plavo), uzorak 3 (crveno)

U Ramanovim spektrima svih uzoraka, prikazano na slici 4.3, dobivene su vrpce čiji su položaji pri 143 ( $E_g$ ), 195 ( $E_g$ ), 398 ( $B_{1g}$ ), 515 ( $A_{1g}+B_{1g}$ ) i 639  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) u skladu s literaturnim vrijednostima za  $\text{TiO}_2$  u kristalnoj formi anatasa [30,31].

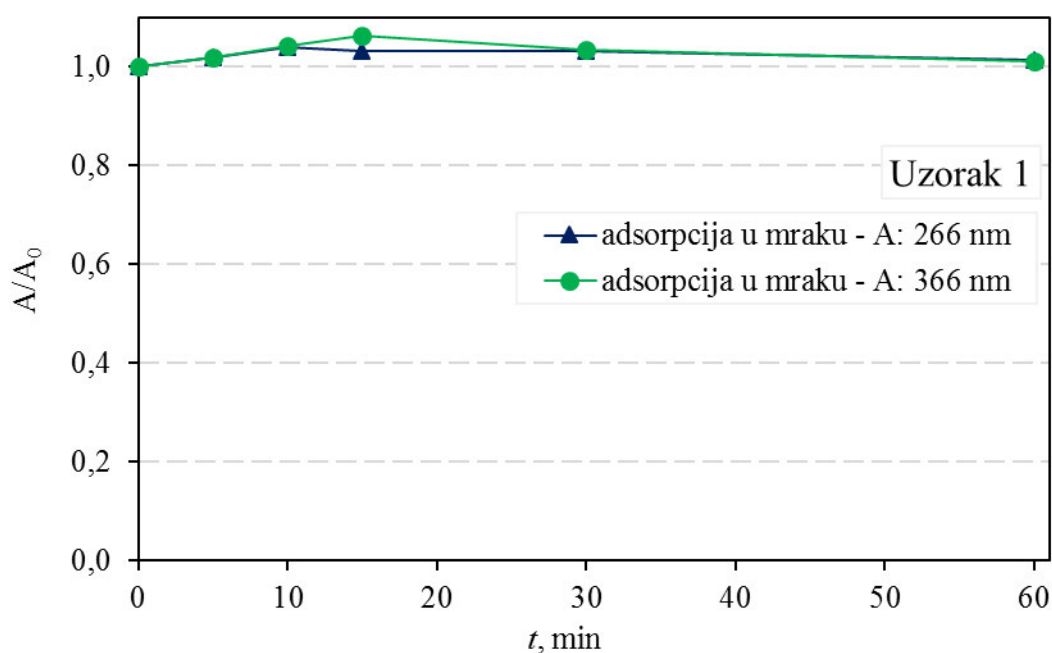
Kod uzorka 2 i uzorka 3 vrpce su dobro definirane i uske, što ukazuje da primijenjeni postupci pripreve pogoduju rastu kristala. Za razliku, kao posljedica razmjerno niske kristalnosti i male veličine kristalita, vrpce  $\text{TiO}_2$  u spektru uzorka 1 su široke i slabo razlučene, što je u skladu s rezultatima dobivenim rendgenskom difrakcijskom analizom. Osim njih u spektru su prisutne i vrpce koje potječu od različitih nepotpuno razgrađenih organskih spojeva zaostalih u uzorku, što je već potvrđeno rezultatima FTIR spektroskopije.



**Slika 4.3. Ramanovi spektri uzorka 1 (crno), uzorka 2 (plavo), uzorka 3 (crveno), s naznačenim vibracijskim modovima titanijevog dioksida u kristalnoj formi anatasa**

### 4.3. Adsorpcija nitrofurantoina na uzorcima titanijevog dioksida

Rezultati adsorpcije farmaceutika nitrofurantoina na sintetiziranom uzorku 1 titanijeva dioksida (u mraku) prikazani su na slici 4.4. U tablici 4.1 prikazane su izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm u različitim vremenskim intervalima.



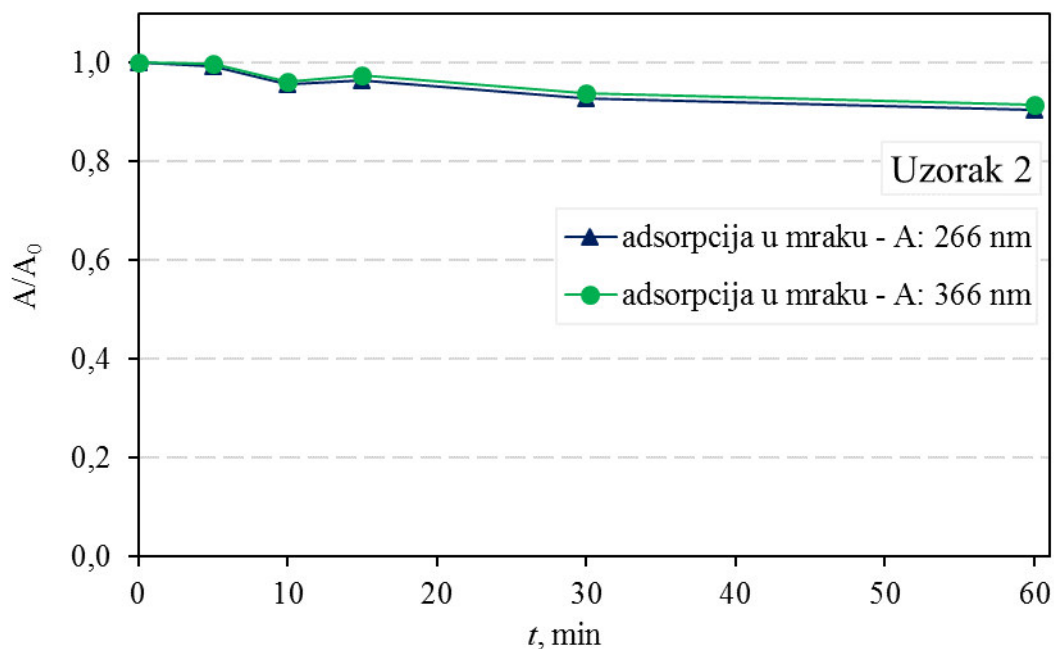
Slika 4.4. Adsorpcija nitrofurantoina na uzorku 1 u mraku praćena mjerenjem apsorbancije na 266 nm i 366 nm

Tablica 4.1. Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom adsorpcije nitrofurantoina na uzorku 1

t, min	A	A/A <sub>0</sub>	A	A/A <sub>0</sub>
	266 nm	266 nm	366 nm	366 nm
0	0,475826	1,0	0,650580	1,0
5	0,484483	1,018194	0,663461	1,019799
10	0,494595	1,039445	0,679171	1,043947
15	0,505982	1,032756	0,691865	1,063459
30	0,491412	1,032756	0,673073	1,034574
60	0,482765	1,014583	0,658666	1,012429



Rezultati adsorpcije farmaceutika nitrofurantoina na sintetiziranom uzorku 2 titanijskog dioksida (u mraku) prikazani su na slici 4.5. U tablici 4.2 prikazane su izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm u različitim vremenskim intervalima.

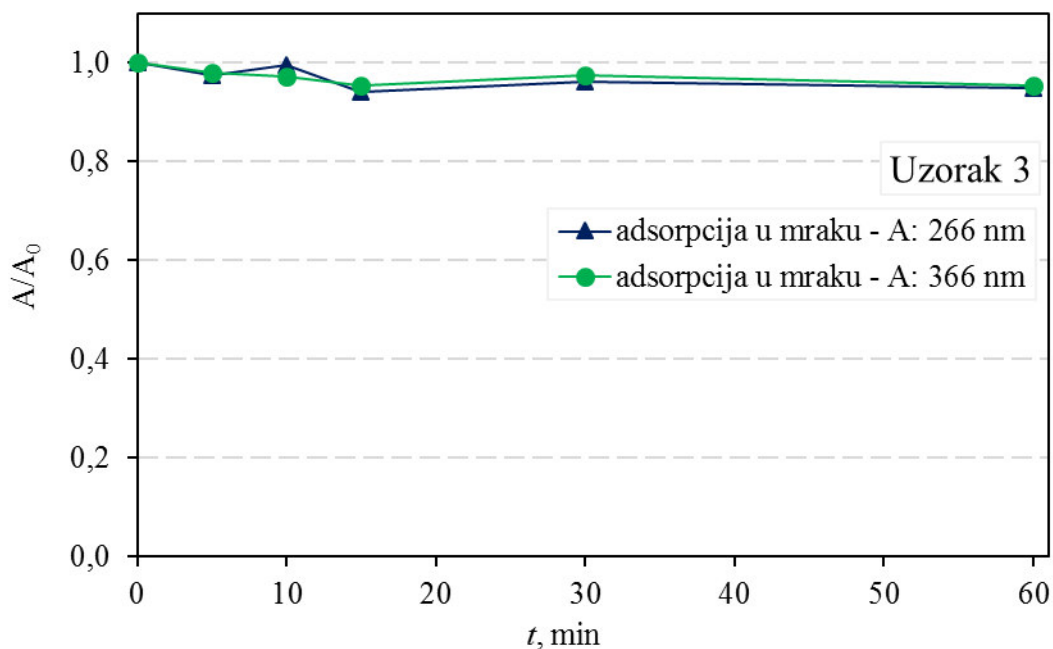


**Slika 4.5.** Adsorpcija nitrofurantoina na uzorku 2 u mraku praćena mjerenjem apsorbancije na 266 nm i 366 nm

**Tablica 4.2.** Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom adsorpcije nitrofurantoina na uzorku 2

t, min	A	A/A <sub>0</sub>	A	A/A <sub>0</sub>
	266 nm	266 nm	366 nm	366 nm
0	0,479426	1,0	0,632607	1,0
5	0,476890	0,994710	0,631110	0,997634
10	0,459312	0,958046	0,609503	0,963478
15	0,463065	0,965874	0,616511	0,974556
30	0,445436	0,929103	0,593838	0,938716
60	0,433725	0,904676	0,579209	0,915591

Rezultati adsorpcije farmaceutika nitrofurantoina na sintetiziranom uzorku 3 titanijevog dioksida (u mraku) prikazani su na slici 4.6. U tablici 4.3 prikazane su izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm u različitim vremenskim intervalima.

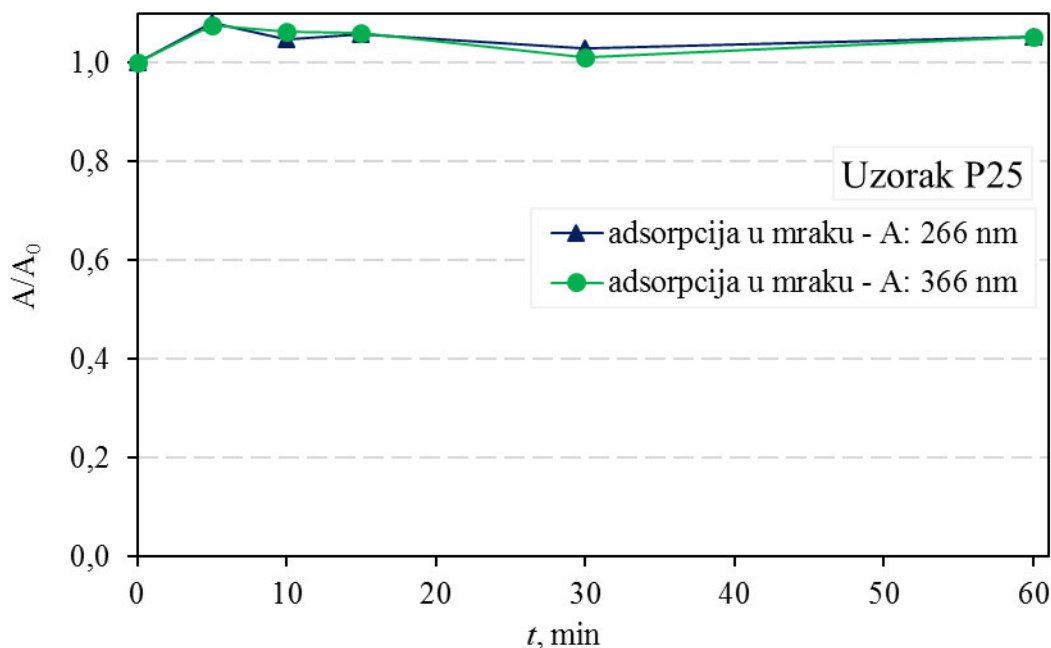


**Slika 4.6.** Adsorpcija nitrofurantoina na uzorku 3 u mraku praćena mjerenjem apsorbancije na 266 nm i 366 nm

**Tablica 4.3.** Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom adsorpcije nitrofurantoina na uzorku 3

t, min	A	A/A <sub>0</sub>	A	A/A <sub>0</sub>
	266 nm	266 nm	366 nm	366 nm
0	0,469016	1,0	0,627455	1,0
5	0,457440	0,975319	0,615563	0,981047
10	0,466713	0,995090	0,610662	0,973236
15	0,441864	0,942109	0,599082	0,954781
30	0,451092	0,961784	0,611789	0,975032
60	0,445461	0,949778	0,598779	0,954298

Rezultati adsorpcije farmaceutika nitrofurantoina na uzorku titanijevog dioksida P25 (u mraku) prikazani su na slici 4.7. U tablici 4.4 prikazane su izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm u različitim vremenskim intervalima.



**Slika 4.7.** Adsorpcija nitrofurantoina na uzorku P25 u mraku praćena mjerenjem apsorbancije na 266 nm i 366 nm

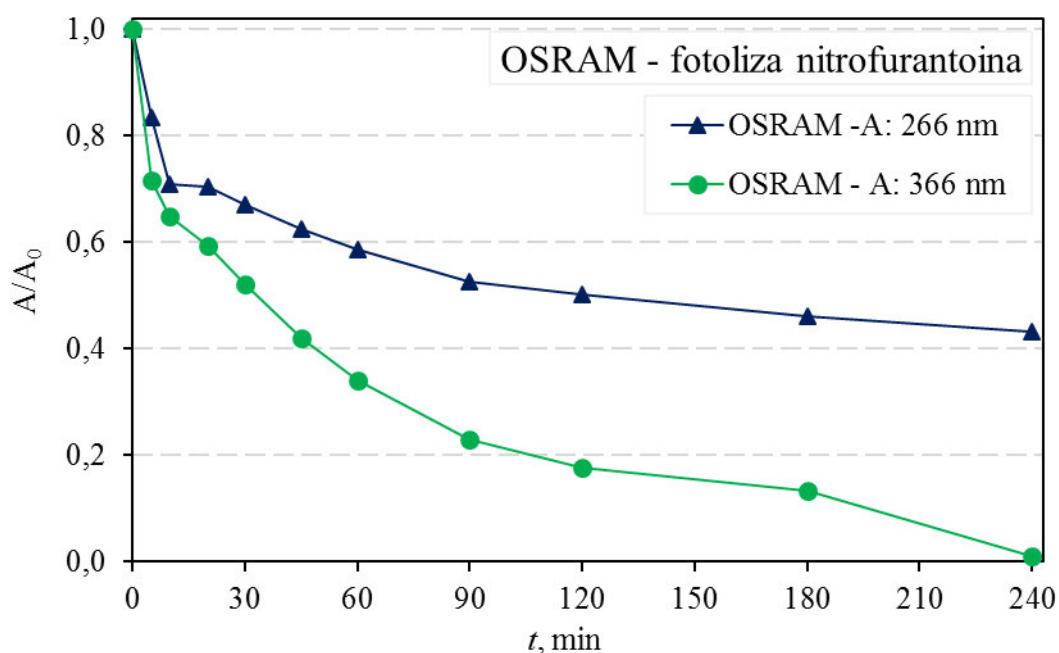
**Tablica 4.4.** Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom adsorpcije nitrofurantoina na uzorku P25

t, min	A	A/A <sub>0</sub>	A	A/A <sub>0</sub>
	266 nm	266 nm	366 nm	366 nm
0	0,492011	1,0	0,661497	1,0
5	0,531911	1,081096	0,711525	1,075628
10	0,516187	1,049137	0,704095	1,064396
15	0,520514	1,057932	0,701986	1,061208
30	0,506448	1,029343	0,669156	1,011578
60	0,518531	1,053901	0,696481	1,052886

Dobiveni rezultati prikazani na slikama 4.4, 4.5, 4.6 i 4.7 pokazuju da je adsorpcija nitrofurantoina na površini čestica svih uzoraka titanijevog dioksida na uzorcima 1 i P25 ispod granice detekcije uređaja, dok je za uzorke 2 i 3 jako mala, tj. zabilježen je mali pad apsorbancije (tablica 4.2 i 4.3) tijekom adsorpcije nitrofurantoina na uzorcima 2 i 3.

#### 4.4. Fotolitička razgradnja nitrofurantoina primjenom SOLAR zračenja

Fotolitička razgradnja vodene otopine nitrofurantoina uz primjenu SOLAR zračenja mjerena je na udaljenosti 25 cm površine otopine u reaktoru od tjemena lampe, gdje je izmjereno srednje ozračenje od oko  $60 \text{ W m}^{-2}$  (bez prisustva fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$ ). Rezultati fotolitičke razgradnje nitrofurantoina uz primjenu SOLAR zračenja prikazani su na slici 4.8. U tablici 4.5. prikazane su izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotolize nitrofurantoina u različitim vremenskim intervalima.



Slika 4.8. Fotolitička razgradnja vodene otopine nitrofurantoina uz primjenu SOLAR zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm

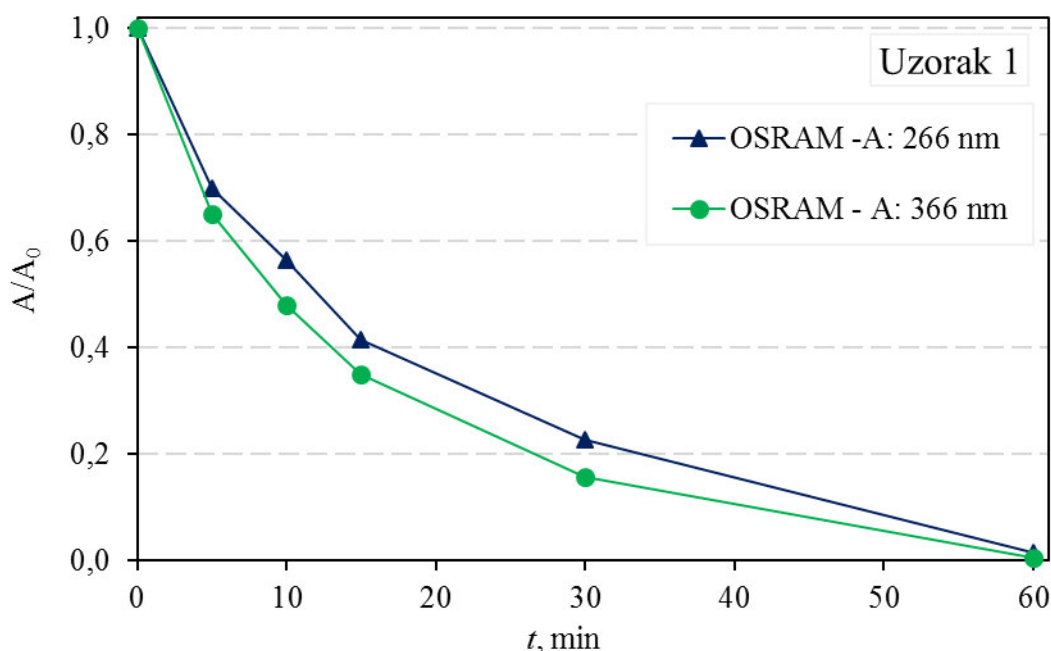
Tablica 4.5. Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotolitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom SOLAR zračenja

t, min	A	A/A0	A	A/A0
	266 nm	266 nm	366 nm	366 nm
0	0,550999	1,0	0,752662	1,0
5	0,459963	0,834780	0,538344	0,715253
10	0,390308	0,708364	0,487597	0,64783
20	0,388528	0,705134	0,447122	0,594054
30	0,369987	0,671484	0,391590	0,520273
45	0,344591	0,625393	0,316512	0,420523
60	0,323671	0,587426	0,256369	0,340616

Dobiveni rezultati pokazuju da se primjenom SOLAR zračenja događa fotoliza, tj. zabilježen je pad koncentracije nitrofurantoina mjerenjem apsorbancije pri 266 nm i 366 nm.

#### 4.5. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina na uzorcima titanijevog dioksida uz primjenu SOLAR zračenja

Rezultati fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina uz primjenu uzorka 1 i SOLAR zračenja prikazani su na slici 4.9. U tablici 4.6 prikazane su izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina u različitim vremenskim intervalima. pH-vrijednost otopine nitrofurantoina na kraju eksperimenta je 4,22.

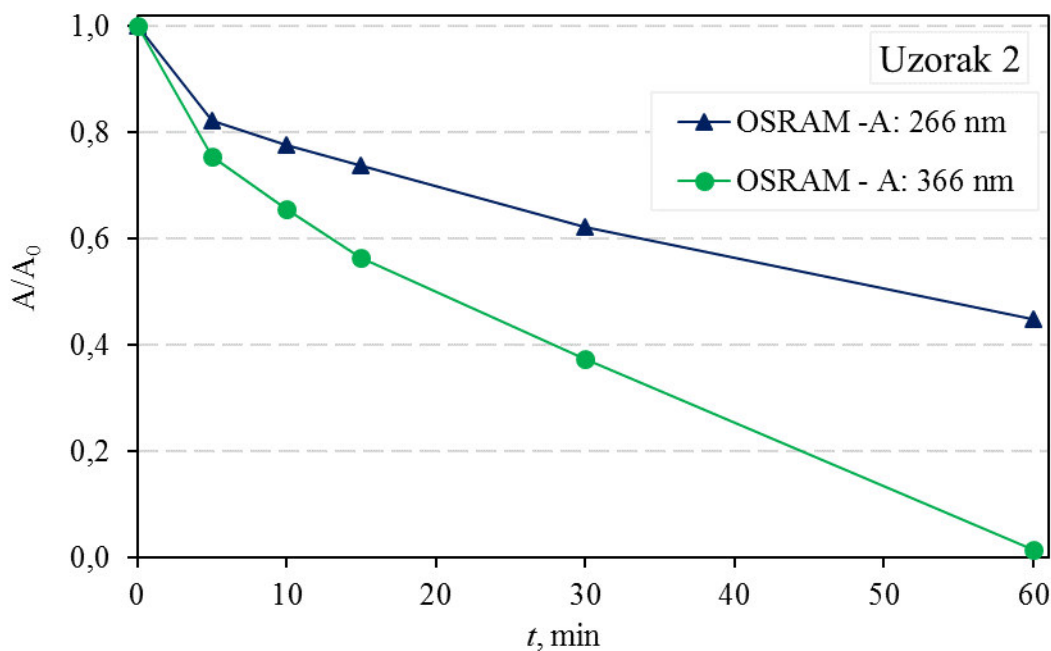


Slika 4.9. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka 1 i SOLAR zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm

Tablica 4.6. Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorak 1 i SOLAR zračenja

t, min	A	A/A <sub>0</sub>	A	A/A <sub>0</sub>
	266 nm	266 nm	366 nm	366 nm
0	0,476673	1,0	0,654252	1,0
5	0,333449	0,699534	0,426251	0,651509
10	0,269663	0,565719	0,314183	0,480217
15	0,197963	0,415301	0,229081	0,350142
30	0,108330	0,227263	0,102910	0,157294
60	0,006986	0,014656	0,004002	0,006118

Rezultati fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina uz primjenu uzorka 2 i SOLAR zračenja prikazani su na slici 4.10. U tablici 4.7 prikazane su izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina u različitim vremenskim intervalima. pH-vrijednost otopine nitrofurantoina na kraju eksperimenta je 5,51.

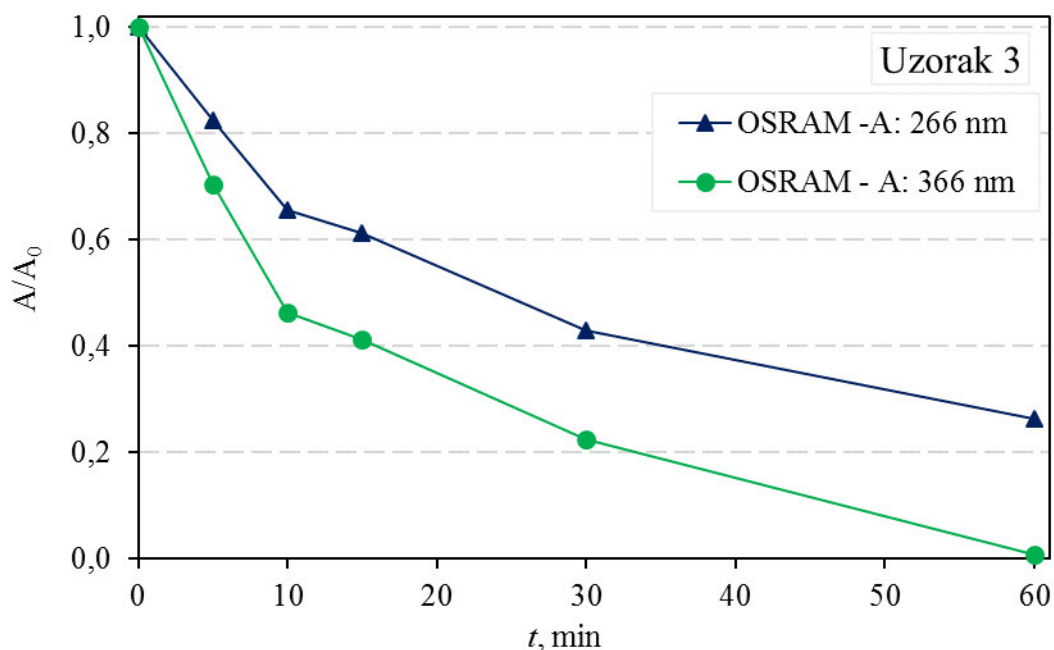


**Slika 4.10. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka 2 i SOLAR zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm**

**Tablica 4.7. Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorka 2 i SOLAR zračenja**

t, min	A	A/A₀	A	A/A₀
	266 nm	266 nm	366 nm	366 nm
0	0,480279	1,0	0,630179	1,0
5	0,395317	0,823099	0,475203	0,754076
10	0,372671	0,775947	0,413677	0,656444
15	0,354892	0,738929	0,355127	0,563534
30	0,299227	0,623027	0,235287	0,373365
60	0,215200	0,448073	0,009804	0,015557

Rezultati fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina uz primjenu uzorka 3 i SOLAR zračenja prikazani su na slici 4.11. U tablici 4.8 prikazane su izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina u različitim vremenskim intervalima. pH-vrijednost otopine nitrofurantoina na kraju eksperimenta je 4,49.

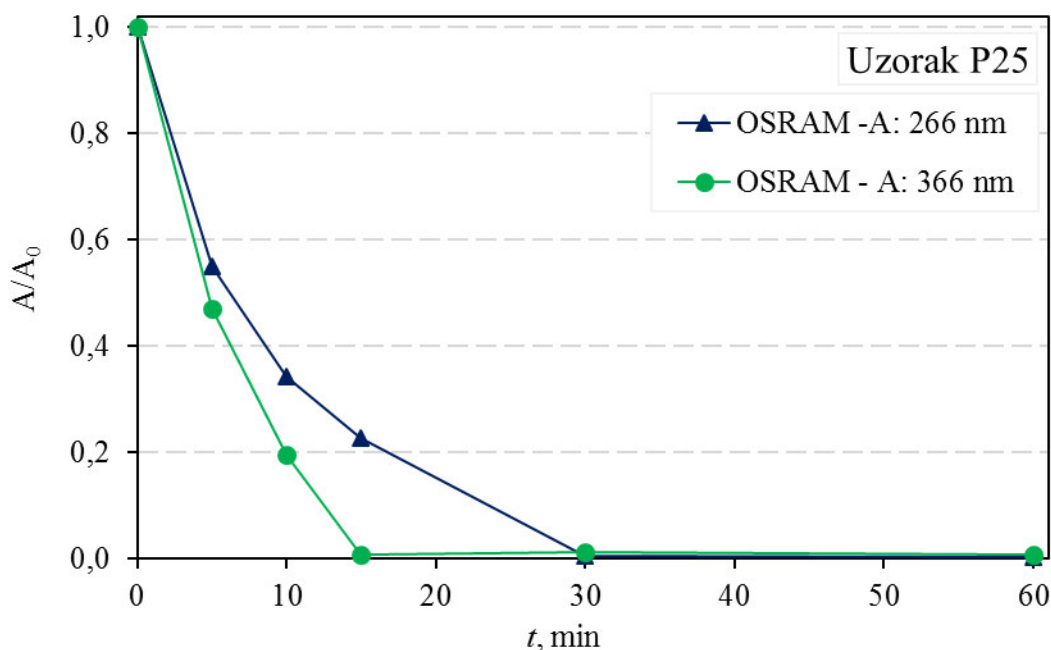


Slika 4.11. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka 3 i SOLAR zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm

Tablica 4.8. Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorka 3 i SOLAR zračenja

t, min	A	A/A₀	A	A/A₀
	266 nm	266 nm	366 nm	366 nm
0	0,407176	1,0	0,532447	1,0
5	0,335650	0,824336	0,374531	0,703415
10	0,267255	0,656362	0,246152	0,462303
15	0,249245	0,612131	0,220111	0,413395
30	0,174883	0,429502	0,120274	0,225889
60	0,107170	0,263203	0,004530	0,008508

Rezultati fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina uz primjenu uzorka P25 i SOLAR zračenja prikazani su na slici 4.12. U tablici 4.9 prikazane su izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina u različitim vremenskim intervalima. pH-vrijednost otopine nitrofurantoina na kraju eksperimenta je 5,26.



**Slika 4.12. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka P25 i SOLAR zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm**

**Tablica 4.9. Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorka P25 i SOLAR zračenja**

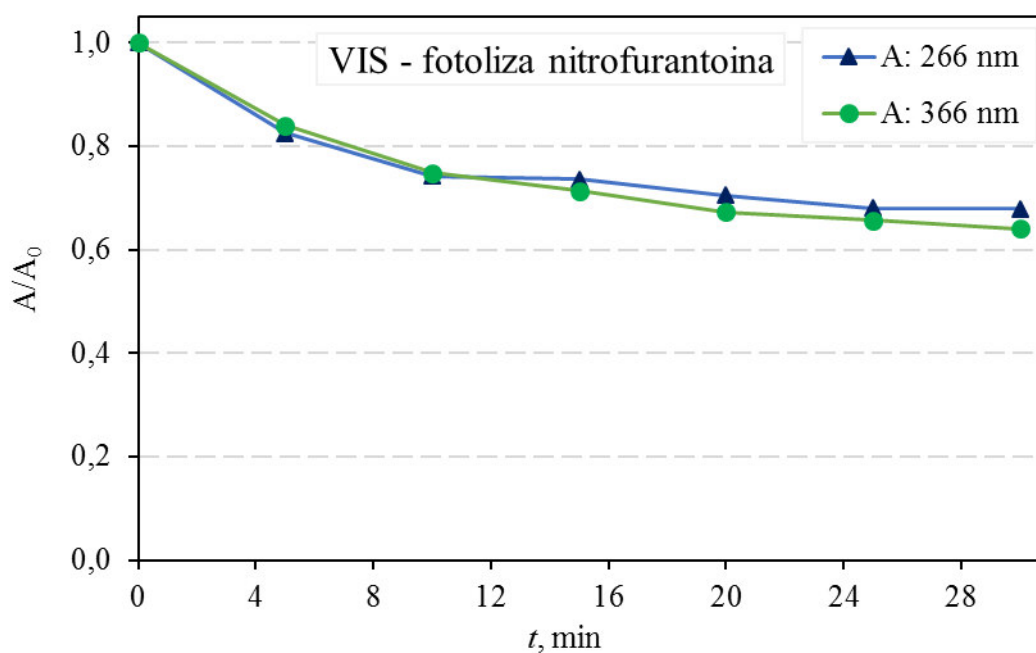
t, min	A	A/A <sub>0</sub>	A	A/A <sub>0</sub>
	266 nm	266 nm	366 nm	366 nm
0	0,555211	1,0	0,673978	1,0
5	0,305077	0,549479	0,317026	0,47038
10	0,189978	0,342173	0,132814	0,197060
15	0,125627	0,226269	0,006109	0,009064
30	0,002663	0,004796	0,008427	0,012503
60	0,001228	0,002211	0,006176	0,009164

Iz dobiveni rezultata može se uočiti da su najbolja fotokatalitička svojstva u razgradnji nitrofurantoina primjenom SOLAR zračenja postignuta primjenom uzorka P25, potom slijede uzorci 1, 3 i 2.



#### 4.6. Fotolitička razgradnja nitrofurantoina primjenom VIS zračenja

Fotolitička razgradnja vodene otopine nitrofurantoina uz primjenu VIS zračenja mjerena je na udaljenosti 25 cm površine otopine u reaktoru od tjemena lampe (bez prisustva fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$ ). Rezultati fotolitičke razgradnje nitrofurantoina uz primjenu VIS zračenja prikazani su na slici 4.13. U tablici 4.10. prikazane su izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 i 366 nm tijekom fotolize nitrofurantoina u različitim vremenskim intervalima.



Slika 4.13. Fotolitička razgradnja otopine nitrofurantoina osvijetljene VIS svjetiljkom, praćena pomoću mjerenja apsorbancije na 266 nm i 366 nm

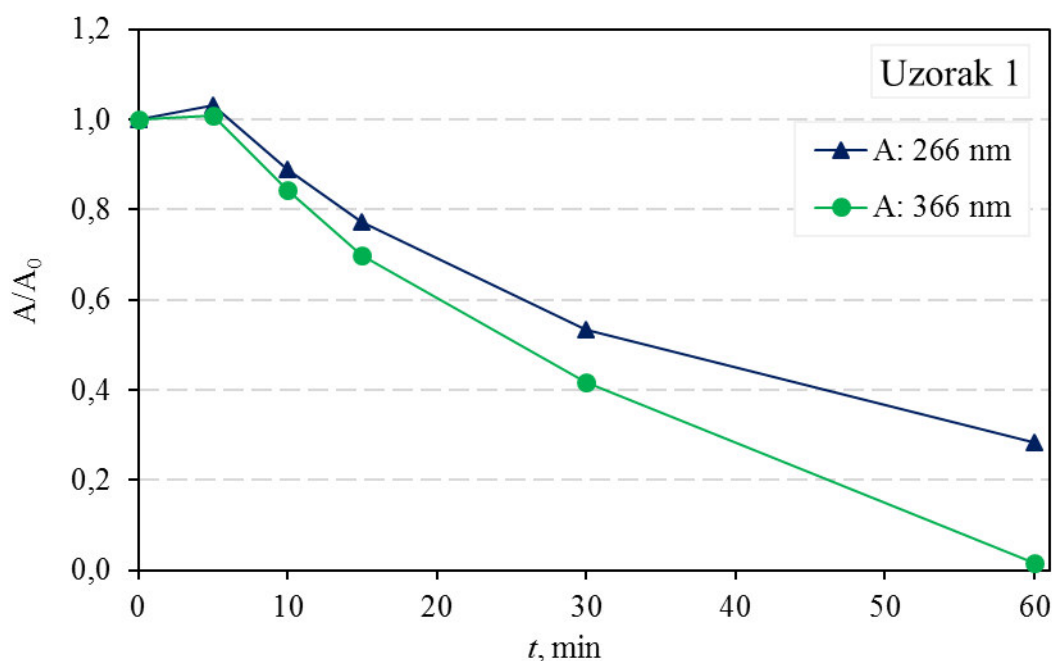
**Tablica 4.10. Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotolitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom VIS zračenja**

t, min	A	A/A <sub>0</sub>	A	A/A <sub>0</sub>
	266 nm	266 nm	366 nm	366 nm
<b>0</b>	0,569216	1,0	0,754710	1,0
<b>5</b>	0,469671	0,825119	0,633657	0,839603
<b>10</b>	0,422637	0,742490	0,564351	0,747772
<b>15</b>	0,419047	0,964567	0,578245	0,766182
<b>20</b>	0,401437	0,793086	0,507630	0,672616
<b>25</b>	0,387263	0,680345	0,495852	0,65701
<b>30</b>	0,386441	0,678900	0,483076	0,640082

Dobiveni rezultati pokazuju da se primjenom VIS zračenja događa fotoliza, tj. zabilježen je pad koncentracije nitrofurantoina mjerenjem apsorbancije pri 266 nm i 366 nm. Pad apsorbancije otopine nitrofurantoina (što odgovara njegovoj koncentraciji u vodi) je oko dva puta veći uz primjenu SOLAR zračenja.

#### 4.7. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina na uzorcima titanijevog dioksida uz primjenu VIS zračenja

Rezultati fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina uz primjenu uzorka 1 i VIS zračenja prikazani su na slici 4.14. U tablici 4.11 prikazane su izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina u različitim vremenskim intervalima. pH-vrijednost otopine nitrofurantoina na kraju eksperimenta je 3,95.

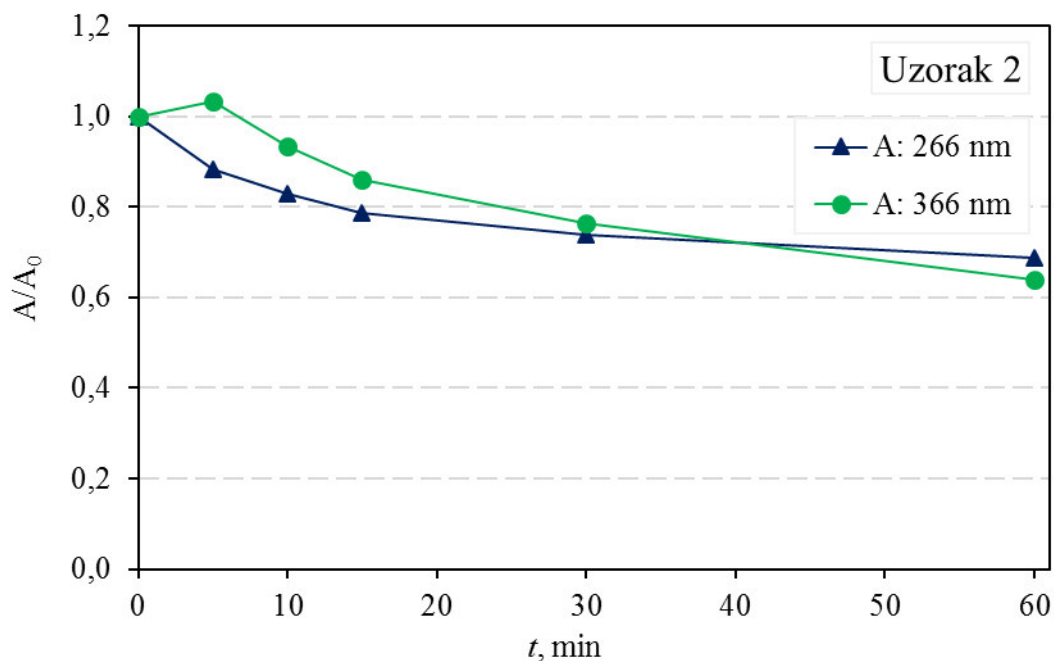


Slika 4.14. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka 1 i VIS zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm

Tablica 4.11. Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorka 1 i VIS zračenja

t, min	A	A/A₀	A	A/A₀
	266 nm	266 nm	366 nm	366 nm
0	0,424808	1,00	0,581678	1,0
5	0,438397	1,031989	0,586337	1,008010
10	0,378262	0,890431	0,490173	0,842688
15	0,327954	0,772005	0,406635	0,699072
30	0,227227	0,534893	0,242537	0,416961
60	0,120531	0,283731	0,009322	0,016026

Rezultati fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina uz primjenu uzorka 2 i VIS zračenja prikazani su na slici 4.15. U tablici 4.12 prikazane su izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina u različitim vremenskim intervalima. pH-vrijednost otopine nitrofurantoina na kraju eksperimenta je 5,70.

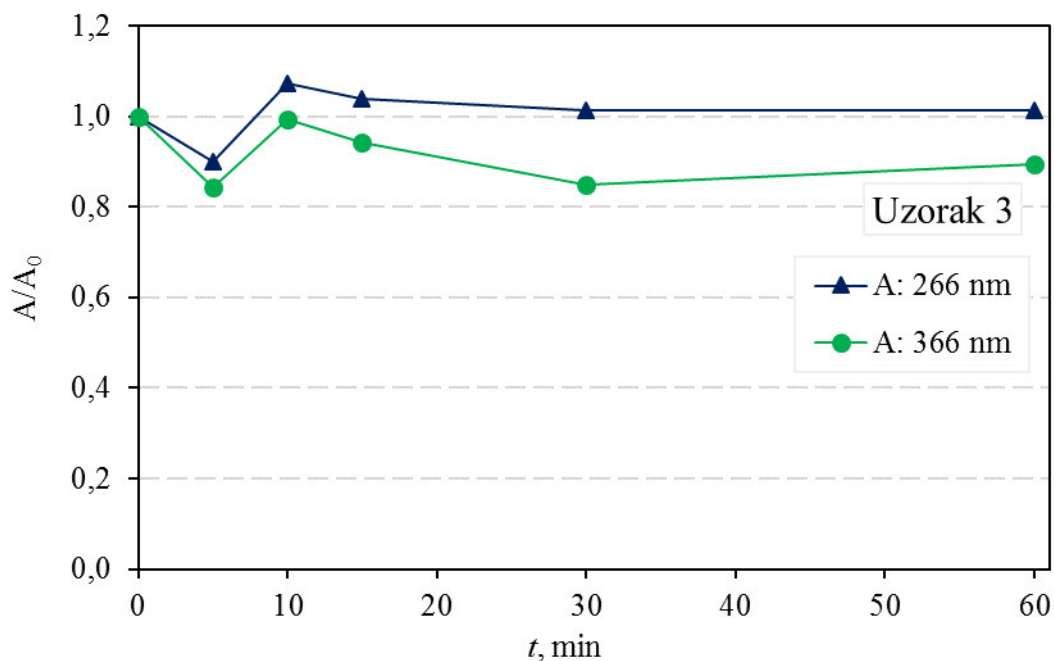


**Slika 4.15. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka 2 i VIS zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm**

**Tablica 4.12. Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorka 2 i VIS zračenja**

t, min	A	A/A <sub>0</sub>	A	A/A <sub>0</sub>
	266 nm	266 nm	366 nm	366 nm
0	0,496657	1,0	0,560153	1,0
5	0,437988	0,881872	0,578444	1,032654
10	0,412066	0,829679	0,523824	0,935145
15	0,390614	0,786486	0,481676	0,859901
30	0,366782	0,738502	0,428409	0,764807
60	0,341327	0,687249	0,357592	0,638383

Rezultati fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina uz primjenu uzorka 3 i VIS zračenja prikazani su na slici 4.16. U tablici 4.13 prikazane su izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina u različitim vremenskim intervalima. pH-vrijednost otopine nitrofurantoina na kraju eksperimenta je 5,18.

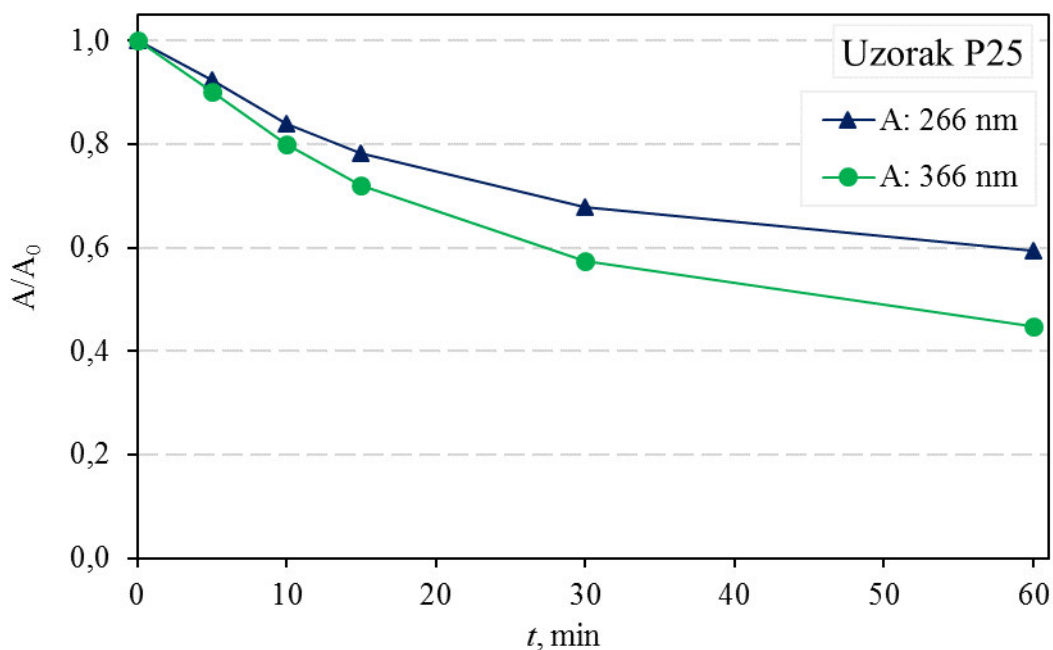


**Slika 4.16. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka 3 i VIS zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm**

**Tablica 4.13. Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorka 3 i VIS zračenja**

t, min	A	A/A0	A	A/A0
	266 nm	266 nm	366 nm	366 nm
0	0,347889	1,0	0,477385	1,0
5	0,313254	0,900442	0,402921	0,844017
10	0,373217	1,072805	0,473795	0,992480
15	0,361461	1,039012	0,449659	0,941921
30	0,352837	1,014223	0,405020	0,848414
60	0,490612	1,410254	0,427064	0,894590

Rezultati fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina uz primjenu uzorka P25 i VIS zračenja prikazani su na slici 4.17. U tablici 4.14 prikazane su izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina u različitim vremenskim intervalima. pH-vrijednost otopine nitrofurantoina na kraju eksperimenta je 4,97.



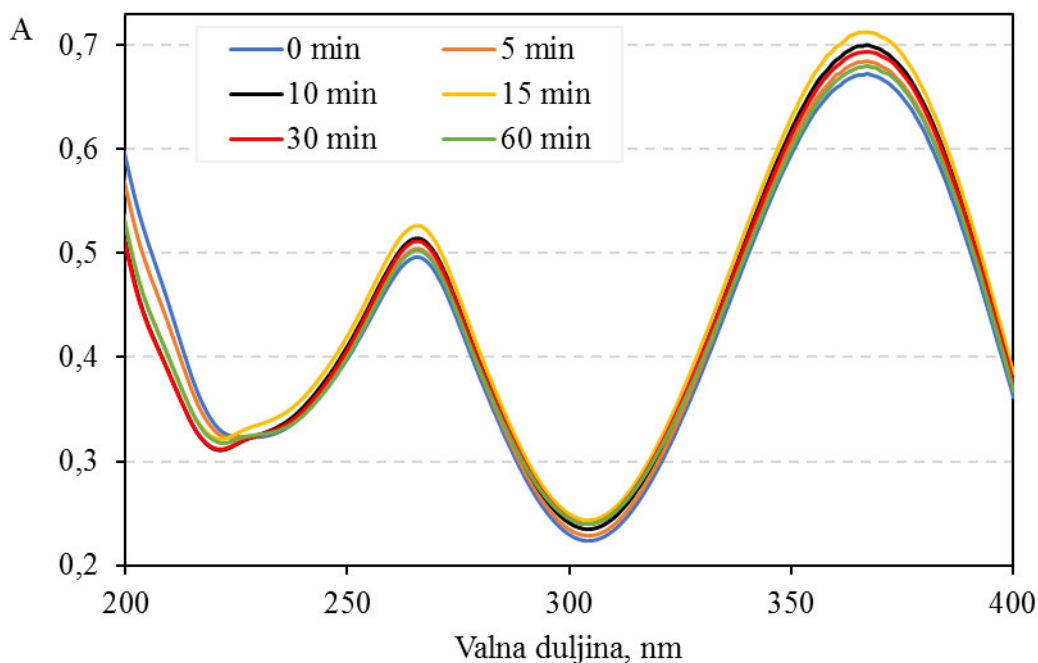
**Slika 4.17. Fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina uz primjenu uzorka P25 i VIS zračenja, mjerenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm**

**Tablica 4.14. Izmjerene vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini od 266 nm i 366 nm tijekom fotokatalitičke razgradnje nitrofurantoina primjenom uzorka P25 i VIS zračenja**

t, min	A	A/A <sub>0</sub>	A	A/A <sub>0</sub>
	266 nm	266 nm	366 nm	366 nm
0	0,513067	1,0	0,701787	1,0
5	0,474131	0,924111	0,633137	0,902178
10	0,431217	0,840469	0,561202	0,799676
15	0,401271	0,782103	0,505991	0,721004
30	0,348431	0,679114	0,403756	0,575326
60	0,304227	0,592958	0,313596	0,446854

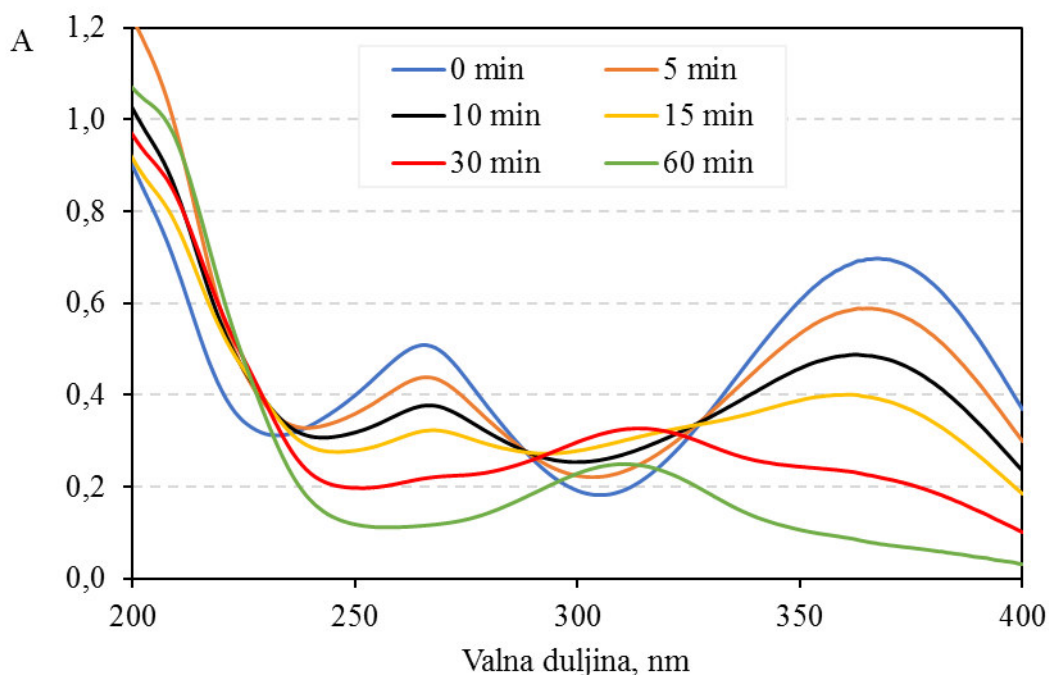
Iz dobivenih rezultata može se uočiti da su najbolja fotokatalitička svojstva u razgradnji nitrofurantoina primjenom VIS zračenja postignuta primjenom uzorka 1. Slaba fotokatalitička aktivnost postignuta je komercijalnim uzorkom TiO<sub>2</sub> P25, dok uzorci 2 i 3 nisu fotokatalitički aktivni primjenom VIS zračenja.

Na slici 4.18. prikazani su snimljeni spektri pri adsorpciji farmaceutika nitrofurantoina na sintetiziranom uzorku 1 titanijeva dioksida (u mraku), u vremenskom periodu od 0, 5, 10, 15, 30 i 60 minuta koji su se koristili za obradu rezultata prikazanih na slici 4.4 i tablici 4.1.



**Slika 4.18. Snimljeni spektri pri adsorpciji nitrofurantoina na uzorku 1 u mraku u vremenskom periodu od 0, 5, 10, 15, 30 i 60 minuta**

Na slici 4.19 prikazani su snimljeni spektri pri fotokatalitičkoj razgradnji nitrofurantoina na uzorku 1 i primjenom VIS zračenja (zračenja sličnog Sunčevom) zračenju u vremenskom periodu od 0, 5, 10, 15, 30 i 60 minuta koji su se koristili za obradu rezultata prikazanih na slici 4.14 i tablici 4.11.



**Slika 4.19.** VIS spektri pri fotokatalitičkoj razgradnji nitrofurantoina u vremenskom periodu od 0, 5, 10, 15, 30 i 60 minuta uz primjenu uzorka 1 i VIS zračenja

Bitan parametar koji odlučuje o brzini i tijeku reakcije je pH-vrijednost. Poznato je da pri kiselim pH-vrijednostima ( $<7$ ), s obzirom na to da je površina  $\text{TiO}_2$  pozitivno nabijena, bolje privlači negativne organske molekule zbog negativno nabijenih sulfonskih skupina. Pri visokim pH-vrijednostima, površina  $\text{TiO}_2$  je negativno nabijena te postoje i odbojne sile prema negativno nabijenoj sulfonskoj skupini [32,33]. Navedenu tvrdnju potvrđuju i eksperimenti gdje se može vidjeti bolja degradacija organskih tvari [32].



## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimenata iz dobivenih rezultata zaključeno je sljedeće:

- PXRD analizom određena je veličina kristalita  $\text{TiO}_2$  nanočestica dopiranih srebrom te je analizom potvrđena prisutnost čistog anatasa za uzorke 2 i 3, dok je kod uzorka 1 vidljivo da je uzorak amorfan s početkom kristalizacije anatasa;
- Veličina kristalita u uzorku 2 je 18 nm, u uzorku 3 je 14 nm;
- FTIR analizom vidljivo je da postupci pripreve uzorka 1 i 3 ne osiguravaju potpunu razgradnju organskih prekursora, što se očituje kroz niz vibracijskih vrpce detektiranih u njihovim FTIR spektrima, dok u uzorku 2 nisu prisutne organske tvari iz prekursora;
- Ramanovom spektroskopijom potvrđeno je da su  $\text{TiO}_2$  uzorci 2 i 3 u kristalnoj formi anatasa. Adsorpcija nitrofurantoina na površini čestica titanijevog dioksida na uzorcima 1 i P25 je ispod granice detekcije uređaja, dok je za uzorke 2 i 3 jako mala;
- Dobiveni rezultati pokazuju da primjenom SOLAR zračenja (zračenje slično Sunčevom zračenju) i VIS zračenja (zračenje isključivo u vidljivom dijelu valnih duljina) nitrofurantoin podliježe fotolizi (zabilježen je pad apsorbancije). Pad apsorbancije otopine nitrofurantoina (što odgovara njegovoj koncentraciji u vodi) je oko dva puta veći uz primjenu SOLAR zračenja;
- Svi uzorci pokazali su fotokatalitičku razgradnju nitrofurantoina primjenom SOLAR zračenja, a najbolja fotokatalitička svojstva postignuta su uzorkom P25, potom slijede uzorci 1, 3 i 2;
- Najbolja fotokatalitička razgradnja nitrofurantoina primjenom VIS zračenja postignuta je uzorkom 1, dok uzorci 2 i 3 nisu pokazali fotokatalitičku aktivnost, a komercijalni uzorak P25 pokazao je jedva uočljivu aktivnost.

## LITERATURA

- [1] J. Beganović, *Hidrolitička razgradnja nitrofurantoina*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [2] V. Marinović, *Fotokatalitička razgradnja AZO bojila sol-gel filmovima titanijevog dioksida*, doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2012.
- [3] D. Ljubas, *Mogućnosti primjene magnetičnih fotokatalizatora u tehnologiji pripreme pitke vode*, doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2004.
- [4] J. B. Nešić, *Sinteza i karakterizacija dopiranog mezoporoznog TiO<sub>2</sub> sa unapređenim fotokatalitičkim osobinama za tretman otpadnih voda*, doktorski rad, Hemijski fakultet, Beograd, 2014.
- [5] Z. Sarteep, A. E. Pirbazari, M. A. Aroon, *Silver doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Preparation, Characterization and Efficient Degradation of 2,-dichlorophenol Under Visible Light*, J. Water Environ. Nanotechnol., 1(2) (2016) 135-144
- [6] M. Khan, S. R. Gul, J. Li, W. Cao, A. G. Mamalis, *Preparation, characterization and visible light photocatalytic activity of silver, nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst*, Materials Research Express 2 (2015) 066201
- [7] F. Jović, V. Tomašić, *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka*, Kem. Ind. 60 (2011) 387-403
- [8] I. Minga, *Priprava nanokristaličnoga anatasa iz modificiranog alkoksida*, doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [9] M. Šimara, *Priprava i fotokatalitičko djelovanje sol-gel TiO<sub>2</sub> prevlake*, diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [10] I. Križan, *Karakterizacija sol-gel TiO<sub>2</sub> filmova na staklenom supstratu*, diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.
- [11] Q. Wang, Z. Jiang, Y. Wang, D. Chen, D. Yang, *Photocatalytic properties of porous C-doped TiO<sub>2</sub> and Ag/C-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials by eggshell membrane templating*, Journal of Nanoparticle Research 11(2) (2008) 375-384
- [12] J. Petruša, *Sonokemijska sinteza nanostrukturiranog TiO<sub>2</sub> na bio-predlošku membrane ljuske jaja*, rad za Rektorovu nagradu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.

- [13] L. Čurković, *Nanomaterijali*, interne podloge za predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [14] D. T. Luković Golić, *Solvothermalna sinteza cink-oksida sa kontrolisanom veličinom čestica na nano i mikro skali*, doktorski rad, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2013.
- [15] P. Dabić, *Nanotehnologija – razvoj i primjena suvremenih materijala*, interne podloge za predavanja, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split; Hvar, 2008.
- [16] A. Daniszewska, W. Łojkowski, H. Fecht, K. J. Kurzydłowski, U. Narkiewicz, G. A. Salishchev, M. J. Zehetbauer, M. Kulczyk, M. Chmielecka, D. Kuzmenko, *Metallic Nano-Materials and Nanostructures: Development of Technology Roadmap*, Solid State Phenomena 114 (2006) 345-350
- [17] J. Duran, A. Reisinger, *Sands, Powders and Grains: An Introduction to the Physics of Granular Materials*, Springer-Verlag New York, Inc., New York, 1999.
- [18] M. Plodinec, *Fizikalna i kemijska svojstva funkcionaliziranih titanatnih nanostruktura*, doktorski rad, Prirodoslovno-matematički odsjek, Zagreb, 2014.
- [19] Z. S. Stojanović, *Proučavanje procesa sinteze i svojstava višefaznih oksidnih prahova dobijenih hidrotermalnim procesiranjem*, doktorski rad, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2014.
- [20] Autoklav reaktor, fotografija, <http://cnscope.com/image/cache/data/others/hot%20ss-600x600.jpg>, [Preuzeto: 30.4.2017.]
- [21] G. Demazeau, *Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials*, Journal of Materials Science, Springer Verlag 43 (2008) 2104-2114
- [22] Q. Wang, D. Pan, S. Jiang, X. Ji, L. An, B. Jiang, *A solvothermal route to size – and shape – controlled CdSe and CdTe nanocrystals*, Journal of Crystal Growth 286 (2006) 83-90
- [23] Ninur, sažetak opisa svojstava lijeka, <http://www.almp.hr/upl/lijekovi/SPC/UP-I-530-09-12-02-252.pdf>, [Preuzeto: 5.7.2017.]
- [24] Nitrofurantoin, <https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrofurantoin>, [Preuzeto: 5.7.2017.]
- [25] M. Majić Renjo, *Poboljšanje svojstava aluminijske oksidne keramike dodatkom nanočestica cirkonijske oksida*, doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [26] D. Tibljaš, *Mineralogija, difrakcija rendgenskih zraka*, interne podloge za predavanja, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2006.

- [27] J. Stepanić, *Karakterizacija materijala, Magnetdke metode*, interne podloge za predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.
- [28] I. Bačić, *Poboljšanje korozijske zaštite nehrđajućega čelika nanostrukturnim sol-gel ZrO<sub>2</sub> filmovima*, doktorski rad, Prirodoslovni matematički fakultet, Zagreb, 2016.
- [29] M. Katić, *Primjena vibracijske spektroskopije i pirolitičke plinske kromatografije u forenzici za analizu automobilskih boja*, diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2013.
- [30] S. Saja Al-Taweel, H. R. Saud, *New route for synthesis of pure anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles via ultrasound assisted sol-gel method*, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research 8(2) (2016) 620-626
- [31] H. C. Choi, M. J. Young, B. K. Seung, *Size effects in the Raman spectra of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Vibrational Spectroscopy 37 (2005) 33-38
- [32] H. Turčić, *Razgradnja organskih tvari u otpadnim vodama pomoću umjetnog i Sunčevog UV zračenja*, diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [33] D. Mijin, M. Radulović, D. Zlatić, P. Jovančić, *Photocatalytic Degradation of Textille Dye C.I. Reactive Orange 16 in TiO<sub>2</sub> Water Suspension by Simulated Solar Light*, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly 13 (2007) 179-185